Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technischen

Chemie,

Physik, Mineralogie und Geologie.

Unter Mitwirkung von

H. Buff, F. Knapp, H. Will, F. Zamminer

herausgegeben von

Justus Liebig und Hermann Kopp.

Für 1856.

Giessen.

J. Ricker'sche Buchhandlung.

1857.

Wie für die vorhergehenden Jahresberichte übernahm auch für den vorliegenden Herr Prof. Buff die Berichterstattung bezüglich der Molecularwirkungen, der Electricität und theilweise des Magnetismus; Herr Prof. Zamminer bezüglich des Diamagnetismus, der Bewegungslehre, der Akustik, der Optik und eines Theils der Wärmelehre; Herr Prof. Will bezüglich der Cyanverbindungen, der organischen Basen und der analytischen Chemie; Prof. Kopp neben der Redaction des Ganzen und den auf das letztere bezüglichen Arbeiten die Berichterstattung über die Atomenlehre, einen Theil der Wärmelehre, die unorganische Chemie und die anderen Theile der organischen Chemie, und das im Anhang zur analytischen Chemie Enthaltene. Den Bericht über die wissenschaftlichen Leistungen auf dem Gebiete der technischen Chemie, und über die der Mineralogie (namentlich in chemischer und krystallographischer Beziehung) und der chemischen Geologie angehörigen Untersuchungen hat auch für den vorliegenden Jahrgang Prof. Kopp gearbeitet.

Inhaltsverzeichnifs.

Physik und physikalische Chemie.

Unorganische Chemie.

Organische Chemie.

Analytische Chemie.

Technische Chemie.

Mineralogie.

†

Chemische Geologie.

Physik und physikalische Chemie.

Molecularwirkungen. Capillarität.

Desains (1) hat experimentelle Studien über verschiedene Capillarphänomene gemacht, wie die Dicke von Quecksilbertropfen auf einem Planglase, die Erhebung des Wassers in sehr engen Röhren und zwischen parallelen Glasplatten, die Erhebung an den Wänden der Behälter. Die von ihm gefundenen Zahlen stimmen durchgängig sehr gut mit Laplace's Theorie. So findet er die Höhe, bis zu welcher sich Wasser an einer Glasplatte erhebt, $3^{mm},849$. Die Theorie giebt aber $3^{mm},887$.

Um die Erhebung in engen Röhren zu berechnen, nimmt Laplace als erste Annäherung, dafs die capillare Fläche mit einer die senkrechten Wände tangirenden Halbkugel zusammenfalle, und gelangt dem entsprechend zu der bekannten Formel :

$$h = \frac{H}{r} - \frac{r}{3},$$

in welcher h die Höhe des cylindrischen Theils der flüssigen Säule und H eine, der Natur der Flüssigkeit und ihrer Temperatur entsprechende Constante bedeutet, z. B. für Wasser von 0° die Zahl $15^{mm},1$ (2). Hagen (3) ver-

(1) Compt. rend. XLIII, 1077; Instit. 1856, 437; Arch. ph. nat. XXXIV, 145; Pogg. Ann. C, 336. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 6. — (3) Pogg. Ann. LXVII, 161.

Capillarität. suchte eine bessere Annäherung an die Erfahrung dadurch zu erzielen, dafs er als erzeugende Curve der capillaren Oberfläche den Quadranten einer Ellipse nahm, deren kleine Axe in der Axe der Röhre liegt und deren grofse Axe die Oberfläche neben der Röhrenwand trifft. Derselben Idee folgend hat Desains für die Höhe des Wassers die Formel gefunden :

$$h = \frac{H}{r\left(1 + \frac{r^2}{8H}\right)}$$

Dieselbe pafst nach dem Ergebnifs seiner Versuche noch ziemlich genau auf Röhren von 9^{mm} Durchmesser, während die ältere nicht auf Durchmesser über 2^{mm} angegewandt werden darf.

Den Pfeil des als elliptisch angenommenen Meniskus berechnet Desains nach der Formel :

$$r' = \frac{r}{1 + \frac{r^2}{8H}},$$

jedoch nur so lange, als der Durchmesser des Rohrs 5^{mm} nicht übersteigt.

Die Capillarerhebung flüssiger Körper in Glasröhren vermindert sich bekanntlich bei wachsender Temperatur (1). C. Wolf (2) hat das Verhalten des Schwefeläthers in dieser Beziehung bei Hitzegraden weit über den gewöhnlichen Siedepunkt dieser Flüssigkeit hinaus studirt. Um das Sieden zu verhindern, brachte er in eine dickwandige Glasröhre von etwa 1 Centim. innerem Durchmesser ein Haarröhrchen und etwas Schwefeläther, und verschlofs sie, nachdem die Luft ausgetrieben worden, vor der Lampe. Diese Röhre wurde in eine umgekehrte Glocke voll Leinöl gestellt, neben eine zweite, ähnliche, aber offene Röhre voll Oel, in welches ein Thermometer tauchte. Ein doppelter

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1. — (2) Compt. rend. XLII, 968; Instit. 1856, 191; Arch. ph. nat. XXXII, 217; Pogg. Ann. XCVIII, 648.

Capillarität.

Agitator diente zur Ausgleichung der Temperatur. So wie diese stieg, sah er die Flüssigkeitssäule im Capillarrohr rasch sinken, und endlich bei 190° bis 191° vollständig verschwinden. Zugleich wurde in der weiten Röhre die anfangs concave Oberfläche des Aethers immer flacher und zuletzt eben. Als mit dem Erhitzen fortgefahren wurde, erblickte Wolf den capillaren Meniskus unterhalb des Niveaus der Flüssigkeit im äufseren Rohr. Jedoch schon bei 200° verwandelte sich, wie schon früher Cagniard-Latour beobachtet hat, die ganze Aethermasse in Dampf.

Plateau (1) hat bekanntlich nachgewiesen, dafs eine freie flüssige Masse von Cylindergestalt nur so lange einen gewissen Grad der Stabilität besitzt, als das Verhältnifs der Länge zum Durchmesser das Zahlenverhältnifs 3,14 : 1 nicht übertrifft. Längere flüssige Cylinder bilden eine unbeständige Gleichgewichtsfigur und lassen sich auf die Dauer nicht erhalten. Sie zerfallen, wenn die Länge gegen den Durchmesser sehr grofs ist, in eine Reihe gleich grofser, gleich weit von einander abstehender Kugeln, deren Mittelpunkte auf der früher die Axe des Cylinders bildenden Geraden liegen, und in deren Zwischenräumen gewöhnlich Kügelchen von verschiedenen Durchmessern eingeschlossen sind.

Die Längen der Hauptabtheilungen, in welche sich verschiedene flüssige Cylinder von ungleicher Dicke auflösen, verhalten sich wie ihre Durchmesser. Die Umwandlung beginnt mit der Bildung regelmäfsig vertheilter Einschnürungen, die mit Anschwellungen abwechseln, und ohne Veränderung der Stellen mehr und mehr auffallend hervortreten. Wenn die Einschnürungen in ihren Mitten ziemlich dünn geworden sind, reifsen sie nicht plötzlich durch; vielmehr zieht sich die Flüssigkeit an beiden Seiten nach den Anschwellungen hin, diese, auf kurze Zeit, noch durch einen

(1) Jahresber. f. 1850, 5.

Capillarität. beinahe cylindrischen Faden vereinigt lassend; endlich wandeln sich diese Fäden selbst nach Art der Cylinder um, und durch Abreifsen der dünneren, die durch das Ausziehen entstanden sind, scheiden sich kleine Massen aus, welche die vorher erwähnten kleinen Tropfen bilden, während die grofsen Massen, die aus den Anschwellungen des ursprünglichen Cylinders hervorgehen, nunmehr isolirt, ebenfalls Kugelgestalt annehmen.

Diese von einem unbeständigen Gleichgewichtszustande abhängigen Veränderungen, die als Endresultat isolirte Kugeln mit dazwischen gereiheten Kügelchen geben, sind übrigens keineswegs den Cylindern eigenthümlich; sie kommen bei jeder flüssigen Figur vor, deren eine Dimension die beiden andern beträchtlich überwiegt.

Gestützt auf diese Sätze hat Plateau eine Theorie der Constitution des aus kreisrunden Oeffnungen ausströmenden flüssigen Strahls aufgestellt, welche, wie er darzuthun suchte, von allem Detail, von allen Gesetzen der Erscheinung, die Savart experimentell nachgewiesen hatte, vollständige Rechenschaft giebt (1).

Die unbedingte Geltung dieser Theorie ist im verflossenen Jahre von Maus (2) beanstandet worden. Seine Gründe hat jedoch Plateau (3), und zwar, wie es uns scheint, in überzeugender Weise widerlegt. Er zeigt zunächst, dafs an der Auflösung des Strahls in Tropfen die Schwere und die von ihr abhängige Fallbeschleunigung keinen Antheil haben kann; wie diefs unter andern schon aus der Thatsache hervorgeht, dafs derselbe Strahl, mag er vertical aufwärts oder abwärts gerichtet sein, sehr nahe in derselben Entfernung von der Oeffnung in Tropfen zerfällt.

Plateau wendet sich dann zu der Hypothese Savart's, wonach das Zerfallen des Strahls von Pulsationen abgeleitet

(1) Jahresber. f. 1850, 5. — (2) Instit. 1856, 151; Cimento III, 61. — (3) Pogg. Ann. XCIX, 594; Instit. 1856, 429.

Capillarität.

wird, deren Ursachen bereits im Innern des Behälters gesucht werden müssen (1). Diese Hypothese ist, wie er hervorhebt, nicht experimentell begründet und daher an und für sich schwierig zu rechtfertigen. Wären Pulsationen wirklich vorhanden, so müfsten sie sich auch dem Rande der Mündung mittheilen, und dann, wenn man die Vibrationen des Randes hindert, müfsten auch die des Strahls gestört werden. In der That hatte Savart schon diesen Versuch angestellt, ohne gleichwohl eine Aenderung im Zustande des Strahls dadurch hervorbringen zu können. Anschwellungen wurden allerdings von Savart auch im glatten und zusammenhängenden Theile des Strahls beobachtet, um so hervortretender, je weiter abstehend von der Mündung. Allein sie zeigten sich in gleicher Weise selbst dann, wenn der Strahl möglichst jeder Vibrationswirkung entzogen war. Dieselben von Schwingungsbewegungen ableiten zu wollen, die an der Mündung durch das Ausfliefsen selbst erzeugt, in dem Strahle fortgepflanzt werden, wäre die Annahme einer Wirkung ohne Ursache, denn es liefse sich kein Grund denken, wodurch diese Oscillationen genöthigt würden, von der Mündung bis zum Ende des continuirlichen Theils an Amplitude zuzunehmen. Plateau verwirft daher auch diese Hypothese und beleuchtet dagegen schliefslich seine eigene Theorie, deren oben erwähnte Grundlagen er in kurzen Umrissen zuvor in Erinnerung bringt. Ein flüssiger Strahl, sagt er, der in irgend einer Richtung fortschiefst, constituirt eine flüssige Figur, deren Länge gegen die Querdimensionen beträchtlich ist; er mufs, aus platter Nothwendigkeit, sich selbst ändern, sich allmälig und continuirlich in eine Reihe isolirter Kugeln mit dazwischen liegenden Kügelchen verwandeln, und dieser Vorgang mufs durch Bildung von Anschwellungen und Einschnürungen geschehen, die immer stärker werden, bis die besagten Fäden entstehen und abreifsen. Da aber die Flüssigkeit

(1) Pogg. Ann. XXXIII, 525.

Capillarität.

des Strahls in einer Fortbewegung begriffen ist, welche die Anschwellungen und Einschnürungen wegführt, so ist es auf dieser Bahn, wo jede von ihnen alle die progressiven Modificationen vollzieht, so dafs jede im Anfangszustande von der Nähe der Mündung ausgehende Anschwellung erst in einem mehr oder weniger grofsen Abstand von dieser Mündung den Zustand der isolirten Masse erreicht. Da überdiefs die Flüssigkeit des Strahls sich unaufhörlich erneuert, so mufs es eben so mit der Umwandlung sein. Daher denn die Beschaffenheit des Strahls, so wie dieselbe von Savart beobachtet worden ist, daher die von Savart entdeckten Gesetze, welche die Länge des continuirlichen Theils, so wie den vom Stofs des Strahls erzeugten Ton mit der Druckhöhe und dem Durchmesser der Mündung verknüpfen (1).

In einer Fortsetzung seiner hydraulischen Studien giebt Plateau (2) eine Erklärung der merkwürdigen, von Savart (3) beobachteten Veränderungen, welche durch Schallwellen, wenn diese wirklich in das Gefäfs eindringen, aus dem sich die flüssige Ader ergiefst, in der Beschaffenheit der letzteren hervorbringen. Wir begnügen uns, die Hauptgrundlage hervorzuheben, auf welche diese Erklärungen sich stützen. Es ist der von ihm erwiesene Satz : dafs wenn der Ton, welcher auf einen Strahl einwirkt, genau im Einklange ist mit dem, der aus dem Stofs des unzusammenhängenden Theils gegen eine ausgespannte Membran hervorgeht (4), die Bildung von Anschwellungen und Einschnürungen durch Schwingungen an der Mündung vollkommen coïncidirt mit der von Anschwellungen und Einschnürungen durch Molecularkräfte, so dafs also zwischen beiden Wirkungsweisen eine absolute Uebereinstimmung herrscht.

(1) Vgl. Pogg. Ann. LXXXII, 403, so wie auch XXXIII, 520. — (2) Ann. ch. phys. [3] L, 97; Arch. ph. nat. XXXIII, 187 im Ausz. aus Mémoires de l'Academie de Bruxelles XXX; Phil. Mag. [4] XII, 286. — (3) Pogg. Ann. XXXIII, 465. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1850, 6.

Capillarität.

Cima (1) hat den im Allgemeinen schon bekannten Versuch studirt : schwimmende Tropfen auf der Oberfläche einer Flüssigkeit zu erzeugen. Ein Glas werde z. B. mit Terpentinöl oder Weingeist von gewöhnlicher Temperatur ganz angefüllt, so dafs sich eine convexe Oberfläche bildet; dann lasse man möglichst kleine Tropfen derselben Flüssigkeit und von derselben Temperatur aus geringer Höhe darauf fallen, sie werden, wenn man die rechte Höhe getroffen hat, einige Augenblicke in unveränderter Kugelgestalt auf der Flüssigkeit des Glases schwimmen, deren Oberfläche dabei deutlich rings um die Tropfen eingebogen wird; gewöhnlich bewegen sie sich gegen den gekrümmten Rand des Gefäfses und laufen, wenn sie nicht schon zuvor einsinken, über denselben herab. Hinlänglich kleine Tropfen in beliebiger Menge lassen sich leicht erhalten, indem man die enge Mündung eines Trichters mit Fliefspapier so verstopft, dafs die langsam durchsickernde Flüssigkeit, bevor sie sich in Tropfen ablösen kann, an Holzstäbchen oder einem Linnenfaden herabfliefsen mufs.

Cima hat diese Erscheinung bei verschiedenen Flüssigkeiten und Temperaturen studirt, und für jeden dieser Fälle die Grenze der Höhen bestimmt, von welchen der Tropfen herabfallend noch die Kugelgestalt beibehält. Für Wasser und Salzwasser fand er diese Grenze mit der Temperatur abnehmend. Bei dem Alkohol erweiterte sie sich anfangs bis zu 19°, nahm aber dann ebenfalls ab. Mit Alkohol gelang der Versuch am leichtesten.

Cima vermuthet, dafs verschiedene Einflüsse sich zur Hervorbringung desselben unterstützen.

Bizio (2) bemerkt, dafs er bereits im Jahre 1818 eine Arbeit veröffentlicht habe, in welcher er zu einigen der von Cima gezogenen Folgerungen gekommen war.

(1) Cimento III, 386; im Ausz. Arch. ph. nat. XXXIII, 225. — (2) Cimento IV, 105.

Leidenfrost'scher Versuch. (S. g. sphäroïdaler Zustand.)

Boutigny (1) glaubt bemerkt zu haben, dafs, wenn an der tiefsten Stelle einer glühenden Silberschale etwas verkohlte organische Substanz festsitzt, ein in derselben Schale gebildeter Leidenfrost'scher Tropfen, an der verkohlten Substanz sich anhängend, um dieselbe gewöhnlich von der Linken zur Rechten oder von Westen nach Osten und nur zuweilen auch im umgekehrten Sinne rotirt.

Bewegungen unter dem Einflusse der Molecularkräfte.

Vor zwei Jahren hat E. H. Weber (2) eine sehr bemerkenswerthe Art mikroscopischer Bewegungen, welche während der Vermischung von Wasser mit Weingeist in der Nähe einer in der weingeistigen Flüssigkeit schwebenden Luftblase vor sich gehen, beschrieben und durch Figuren anschaulich gemacht. Man bringe einen Tropfen Spiritus an den Rand einer ebenen Glasplatte, die auf einer zweiten gröfseren liegt. Die Flüssigkeit wird sich durch Capillarkraft rasch zwischen beiden Platten ausbreiten; zugleich werden eine Menge kleiner Luftblasen von verschiedener Gröfse darin frei werden. Bringt man dann eben so ein Tröpfchen Wasser, worin zuvor etwas Gummigutt zerrieben worden war, an den Rand der Deckplatte, so breitet sich auch dieses zwischen den beiden Glasplatten in dem mit Spiritus bereits erfüllten Raume aus. Indem man nun während dieses Vorgangs eins der Luftbläschen, oder eine Gruppe davon unter dem Mikroscop beobachtet, bemerkt man die erwähnten, sehr characteristischen Bewegungen. Sie bestehen im Wesentlichen darin, dafs die im Wasser suspendirten Harztheilchen, während ihres Eindringens in die weingeistige Flüssigkeit in der Nähe eines Luftbläschens angelangt, dasselbe zuerst in einigem Abstande und auf beiden Seiten umgehen, dann, wie von dem Bläschen plötzlich angezogen, sich wenden, mit Beschleunigung gegen dasselbe hingetrieben werden, zu beiden Seiten dicht an demselben hinströmen, und endlich, von den nachfolgenden

(1) J. pharm. [3] XXIX, 355. — (2) Pogg. Ann. XCIV, 447.

Theilchen fortgedrängt, sich wieder entfernen, um dieselbe oder eine ähnliche wirbelnde Bewegung bald mehr bald weniger oft zu wiederholen. Dauer und Grad der Regelmäfsigkeit dieser Circulationen können je nach dem Mengenverhältnisse der sich mischenden Flüssigkeiten, dem bereits eingetretenen Sättigungszustande, der Anzahl und Gröfse der Luftblasen, so wie deren gegenseitiger Lage, mannigfaltige Modificationen erfahren. Anstatt des Gummigutts kann auch sehr fein vertheiltes Colophonium angewendet werden.

Bewegungen unter dem Einflusse der Molecularkräfte.

Eine möglichst feine Vertheilung wird erreicht, indem man das Harz aus seiner weingeistigen Lösung durch Zusatz von Wasser niederschlägt und diesen Niederschlag mit Wasser zusammenreibt.

Bei der beschriebenen Weise, die wirbelnde Bewegung zu erzeugen, ist die Luft, in deren Nähe die Erscheinung auftritt, nur in begrenzter Menge vorhanden und eingeschlossen. Wenn ein kleiner Tropfen, bestehend aus einem Gemenge von Spiritus und Wasser, worin Gummigutt zerrieben worden, auf einer Glasplatte frei der Verdunstung ausgesetzt wird, so zeigen sich im Innern der Flüssigkeit ebenfalls sehr gesetzmäfsige Circulationen, von dem Zeitpunkte an, da die Verdunstung des Weingeistes eine solche Verdünnung hervorgebracht hat, dafs das Harz anfängt, sich niederzuschlagen. Auch diese kleinen Bewegungen sind von E. H. Weber sehr ausführlich beschrieben und durch Beihülfe von Zeichnungen verdeutlicht worden.

Harting (1) hat gefunden, dafs Holzgeist und Aceton mit Wasser an Luftblasen Wirbelbewegungen erzeugen, die denen, welche in einem Gemische von Weingeist und Wasser vor sich gehen, vollkommen ähnlich sind. Dagegen gelang diese Erscheinung nicht mit Schwefeläther, Chloroform und Terpentinöl. Da die drei letztgenannten Flüssigkeiten mit

(1) Pogg. Ann. XCVII, 50.

Bewegungen unter dem Einflusse der Molecularkräfte.

Wasser nicht in allen Verhältnissen mischbar sind, so folgert Harting als eine Hauptbedingung für die Entstehung der Circulationsströme : dafs die angewandte Flüssigkeit ein Gemische sei aus Wasser und einer andern flüchtigen Flüssigkeit, welche letztere die Eigenschaft besitze, sich mit der ersteren in allen Verhältnissen zu mischen. Als beizumischende Körperchen, deren Nutzen übrigens kein anderer ist, als dafs sie die Bewegungen der Flüssigkeitstheilchen sichtbar machen, können aufser den Harzen auch allerlei Wasserfarben gebraucht werden, wie Carmin, Tusch, Sepia, Indigo u. s. w. Harzige, aus ihren Lösungen in Alkohol durch Wasser gefällte Substanzen besitzen jedoch den Vorzug, dafs sie nicht nur aufserordentlich klein und leicht sind, sondern auch, dafs sie die Flüssigkeit nicht undurchsichtig machen.

Nach ausführlicher Besprechung der verschiedenen denkbaren Ursachen der Erscheinung kam Harting schliefslich zu dem Resultate, dafs dieselbe auf der ungleichen Verdunstungsfähigkeit der beiden, das flüssige Gemische bildenden Bestandtheile beruhe, verbunden mit dem Widerstande, welchen die Cohäsion der Theile einer Flüssigkeit ihrem Eindringen in die Masse einer andern entgegensetzen. Wir unterlassen, auf die nähere Motivirung dieser Ansicht einzugehen, indem es Harting nicht gelungen ist, auf dieselbe gestützt, eine klare und befriedigende Erklärung des Gesetzmäfsigen der beschriebenen Wirbelströme zu geben.

A. Schefczik (1) berichtet über eigenthümliche, bald rotirende, bald geradelinige Bewegungen, welche kleine Krystalle der Bernsteinsäure, der auf trockenem Wege dargestellten Benzoësäure und in sehr feine Plättchen gespaltene Citronensäure erfahren, wenn sie, auf der Oberfläche

(1) Aus Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt 1856, Nr. 2 in Chem. Centr. 1856, 886; Arch. ph. nat. XXXIV, 229; Phil. Mag. [4] XIII, 149.

reinen Wassers schwimmend, sich allmälig auflösen; Bewegungen, die alsbald erlöschen, so wie sich eine noch so dünne Schicht eines fetten Oels über die Wasserfläche ausgebreitet hat. Er erklärt diese Erscheinung durch eine ausschliefslich nur an der Oberfläche des Wassers vor sich gehende Lösung. Das Verdrängen der gelösten Theile durch das fortwährende Zutreten des Lösungsmittels veranlasse dabei die Fortbewegung der schwimmenden Krystalle.

Bewegungen unter dem Einflusse der Molecular-kräfte.

Filtriren durch thierische Membrane.

W. Schmidt (1) glaubt gefunden zu haben, dafs der Durchgang verschiedener Flüssigkeiten und bei verschiedener Temperatur durch thierische Membrane, bewirkt durch mechanischen Druck, in schnellerem Verhältnisse zunehme, als die drückenden Kräfte, und dafs mit Erhöhung der Temperatur eine Beschleunigung der Filtration in gleicher, oder wenigstens sehr ähnlicher Weise verbunden sei, wie eine solche von Poiseuille (2) für die Filtration durch gläserne Capillarröhren nachgewiesen worden sei.

Endosmose.

Harzer (3) hat eine sehr grofse Anzahl Versuche angestellt, welche zum Zwecke hatten, die endosmotischen Aequivalente verschiedener Salzlösungen, Säuren und alkalischer Lösungen zu ermitteln. Er hielt sich dabei im Wesentlichen streng an das von Jolly angegebene Verfahren. Die gewonnenen Resultate zeigten aber gleichwohl, unter scheinbar gleichen Umständen, d. h. bei Anwendung derselben Membran und derselben diffundirenden Substanzen, Schwankungen, die nach seiner Meinung nicht blofs durch Beobachtungsfehler hervorgebracht sein konnten. Er kommt zu dem Schlusse, dafs die Gröfse des endosmotischen Aequivalentes einer gegebenen Substanz nicht blofs von der Natur der Membran und von dem Wärmegrade, sondern auch von der Menge der diffundirenden Stoffe abhängig

(1) Pogg. Ann. XCIX, 337. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 139. — (3) Archiv für physiologische Heilkunde 1856, 194; im Ausz. Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. XCI, 278.

Endosmose. ist, daſs ein und dieselbe Membran bei öfterer Anwendung (und zwar ohne daſs sie darum aufgehört hat, den Anforderungen an eine endosmotisch brauchbare Substanz zu genügen) Modificationen zeigt, und daſs durch Veränderungen, welche Membranen unter dem Einflusse diffundirender Stoffe erfahren, sehr wesentliche Unterschiede herbeigeführt werden können. Die Annahme Jolly's, daſs das endosmotische Aequivalent eine constante Gröſse sei, müsse folglich als irrthümlich betrachtet werden (1). Eine richtigere Folgerung möchte wohl die sein : daſs es eine sehr schwierige Aufgabe ist, während des Vorgangs der Endosmose die bedingenden Einflüsse unverändert zu erhalten, denn begreiflich wird nur in diesem Falle das Aequivalent als beständige Gröſse auftreten können.

Diffusion flüssiger Körper. Wir haben im vorigen Jahre über eine Untersuchung von A. Fick berichtet (2), worin er den experimentellen Nachweis lieferte, daſs die Schnelligkeit, womit lösliche Salze aus dichteren Lösungen in weniger dichten sich ausbreiten, dem jedesmaligen Concentrationsunterschiede an der Grenzfläche zweier Schichten, so wie dem Quadratinhalt dieser Fläche proportional ist. Obgleich dieser Beweis eigentlich nur für Chlornatriumlösungen geführt worden war, so lieſs sich doch mit Grund ein ähnliches Verhalten, wenigstens als Regel, auch bei anderen Lösungen vermuthen. Fick hat jedoch, abgesehen von seiner etwas schwülstigen Darstellung, versäumt, das Detail seiner Versuche mitzutheilen, wodurch allerdings das Zutrauen zu den von ihm gewonnenen Resultaten leidet. Jolly, aus diesem Grunde eine wiederholte Prüfung derselben für wünschenswerth erachtend, hat zu diesem Zwecke ein ihm eigenthümliches Verfahren in Anwendung gebracht. Das Glasgefäſs, welches die Lösung aufnehmen sollte, bestand aus einer beiläufig 3 Zoll langen Glasröhre, die unten umgebogen und

(1) Vgl. Jahresber. f. 1849, 9. — (2) Jahresber. f. 1855, 7.

Diffusion flüssiger Körper.

nahe an ihrer Umbiegung so abgeschliffen war, dafs das Niveau der Mündung kaum um ein Millimeter den tiefsten Punkt der Biegung überragte. Am oberen Ende war das Gläschen etwas ausgezogen und durch einen gut eingeriebenen Glasstöpsel verschliefsbar. Es fafste nahe 5½ Gramm Wasser. Dieses Solutionsglas, mit einer Lösung von bekannter Concentration ganz angefüllt und oben geschlossen, wurde rasch mit Fliefspapier abgetrocknet und in ein gröfseres, mit destillirtem Wasser gefülltes Glas in der Art eingesetzt, dafs die wagerecht gestellte Mündung des Solutionsglases sich einige Linien hoch mit Wasser bedeckte. Die mit dem Ergufs des Salzes in das destillirte Wasser eintretende Verdünnung der Lösung erreicht bald die tiefste Stelle der Umbiegung, und von dort aus steigt dann die verdünnte Lösung, als specifisch leichter, im Innern des Glases in die Höhe, um alsbald durch eine dichtere, die sich herabsenkt, ersetzt zu werden. Nachdem dieser Vorgang 1 bis 2 Tage gedauert hatte, wurde das Gläschen herausgenommen, sein Concentrationsgrad von Neuem bestimmt, und aus den so gewonnenen Daten die Stärke des Diffusionsstroms berechnet, indem man die Voraussetzung machte, dafs der Ergufs des Salzes der jedesmaligen Dichtigkeitsdifferenz der an einander grenzenden Schichten proportional sei.

Nach diesem Verfahren hat Fr. Beilstein (1) die Stärke des Diffusionsstroms verschiedener Salzlösungen gemessen, alle bei gleichen Concentrationsgraden und bei gleicher Temperatur genommen.

Die Zahlen der folgenden Tabelle gelten in aller Strenge nur für den Concentrationsgrad von 4 Theilen des trockenen Salzes auf 100 Theile Wasser und für eine mittlere Temperatur von 6° C. Unter diesen Voraussetzungen zeigen sie das Geschwindigkeitsverhältnifs, nach welchem diese Salze aus ihren Lösungen in destillirtes Wasser übertreten.

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIX, 165.

Diffusion flüssiger Körper.

Chlorkalium	1	Schwefels. Kali . . .	0,6987
Salpeter	0,9487	Kohlens. Natron . .	0,5486
Chlornatrium	0,8337	Schwefels. Natron . .	0,5369
Doppelt-chroms. Kali .	0,7453	Schwefels. Magnesia .	0,3857
Kohlens. Kali	0,7371	Schwefels. Kupferoxyd	0,3440

Das oben erwähnte, von Fick erwiesene Erfahrungsgesetz fand Beilstein nur innerhalb der Grenze sehr kleiner Unterschiede der Concentration bestätigt. In der That weisen die von ihm berechneten Zahlen darauf hin, dafs der Ergufs des Salzes in der Diffusion zwar sehr nahe direct der Dichtigkeitsdifferenz proportional ist, in Wahrheit aber in einem etwas rascheren Verhältnisse, als diese Differenz, zunimmt. Die Folgerung, dafs die der Rechnung zu Grunde liegende Hypothese (der Proportionalität der Diffusionsgeschwindigkeit mit dem Concentrationsgrade der Lösung) nicht streng richtig sein möge, halten Th. Simmler und H. Wild (1) gleichwohl nicht für gerechtfertigt, indem sich für die mangelnde Uebereinstimmung auch noch eine andere Ursache, nämlich eine in der Beobachtungsmethode selbst wurzelnde Fehlerquelle zur Geltung bringen lasse. Beilstein nimmt an, dafs im Solutionsgläschen eine mit der Zeit zwar abnehmende, aber doch im Zeitelemente durch das ganze Gläschen gleichförmige Concentration stattfinde (2). Eine nähere Betrachtung zeigt aber, dafs die Diffusion einen ganz andern Zustand im Gläschen hervorrufen mufs; es wird sich vom Rande bis zur Umbiegungsstelle eine viel verdünntere Lösung vorfinden, als im längeren Schenkel der Röhre, und hier eine weniger dichte, als im untersten umgebogenen Theile, wo die Salzlösung gewissermafsen stagnirt. Von dieser Fehlerquelle, welche sich bei der beschriebenen Methode kaum dürfte beseitigen oder durch Rechnung bewältigen lassen, ist das von Fick angewendete Verfahren unabhängig, und scheint demnach wirkliche Vorzüge zu bieten, in so weit es sich darum han-

(1) Pogg. Ann. C, 233. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCIX, 177. 188.

Diffusion flüssiger Körper.

delt, über die Geltung des in Frage stehenden Gesetzes zu entscheiden. In einer Notiz, welche Fick (1) kürzlich veröffentlicht hat, vertheidigt er seine Methode gegen einige von Beilstein erhobene Bedenken, und zeigt, daſs die damit erzielten Resultate ganz geeignet sind, um das, was bewiesen werden sollte, auch wirklich darzuthun.

C. Ludwig (2) glaubt eine Diffusionserscheinung zwischen ungleich erwärmten Orten gleichartig zusammengesetzter Lösungen beobachtet zu haben. Er hatte die Hälse zweier tubulirter Retorten in horizontaler Lage in einander geschoben und ihre Verbindungsstelle durch eine umgelegte Caoutchoucröhre, sowie durch einen Kitt aus Leinöl und Mennige dicht gemacht. Die eingeschliffenen Stöpsel wurden durch besondere Kapseln festgehalten. Der so eingerichtete Apparat war mit Glaubersalzlösung von bekannter Concentration gefüllt und darauf bis zu 8 mal 24 Stunden der eine Schenkel in kochendem Wasser, der andere in schmelzendem Eis erhalten worden. Nach dieser Zeit hatte sich auf der kalten Seite eine reichliche Krystallisation eingestellt und die Concentration zeigte sich in beiden Retorten vermindert. Zur Erklärung dieser Erscheinung scheint es uns nicht nothwendig, eine Diffusion, d. h. eine Wirkung der Molecularkräfte zwischen ungleich erwärmten Stellen zu Hülfe zu nehmen, indem bei der beschriebenen Einrichtung des Apparates mechanische Strömungen gar nicht zu vermeiden waren.

Diffusion der Gase.

Eine Notiz von Jamin (3) über die Diffusion der Gase enthält nichts Bemerkenswerthes; was seit 1833 durch Graham's Untersuchungen über diesen Gegenstand bekannt geworden ist, wird von Jamin nicht berücksichtigt.

---

(1) Ann. Ch. Pharm. CII, 97. — (2) Wien. Acad. Ber. XX, 589. — (3) Compt. rend. XLIII, 284; Instit. 1856, 266; Arch. ph. nat. XXXIII, 61; Pogg. Ann. XCIX, 327; Phil. Mag. [4] XII, 325.

Atomenlehre. Krystallbildung.

Marbach hatte früher an den Krystallen des chlors. und des broms. Natrons circularpolarisirende Eigenschaft und die Beziehungen derselben zu dem Auftreten nicht congruenter hemiëdrischer Formen nachgewiesen (1). Er hat jetzt gefunden (2), dafs an solchen Krystallen dieser Salze, bei welchen die die nicht congruente Hemiëdrie bewirkenden Flächen (des Tetraëders und des Pentagonaldodekaëders) fehlen, dieselben künstlich hervorgebracht werden können, wenn man die Kanten und Ecken der Krystalle abschabt und die letzteren in gesättigter Lösung des Salzes wieder wachsen läfst, wo nun an den verstümmelten Stellen sich jene hemiëdrischen Flächen, und zwar in der Art, wie es der Richtung der Circularpolarisation in dem Krystall entspricht, sich ausbilden.

Ueber das Wachsen der Krystalle und die Einflüsse, unter welchen sich secundäre Flächen an ihnen ausbilden, hat auch Pasteur (3) Untersuchungen angestellt. Das rhombisch krystallisirende saure äpfels. Ammoniak bildet rectanguläre Tafeln, welche an zwei parallelen Seiten (deren Richtung *A* heifse) zugeschärft sind durch zwei unter 108°24′, an den andern zwei Seiten (deren Richtung *B* heifse) durch zwei unter 104°30′ zu einander geneigte Flächen. Theilt man einen solchen Krystall durch eine Spaltungsfläche, welche rechtwinkelig zur rectangulären Tafel in der Richtung *B* geht, und legt die Hälften in eine abkühlende gesättigte Lösung des Salzes, so ergänzen sich an den Spaltungsflächen die Zuschärfungen äufserst rasch; bringt man andere Verstümmelungen an einem Krystall an, so ergänzt sich auch an diesen Stellen der in abkühlende gesättigte Lösung gelegte Krystall rasch; neben dem Wachsen des Krystalls im Ganzen findet eine vor-

(1) Jahresber. f. 1854, 167; f. 1855, 148 f. — (2) Compt. rend. XLIII, 705. Vgl. auch Pogg. Ann. XCIX, 451. — (3) Compt. rend. XLIII, 795; Instit. 1856, 385; Pogg. Ann. C, 157; ausführlich Ann. ch. phys. [3] XLIX, 5.

zugsweise beträchtliche Anlagerung an der verstümmelten Stelle statt. Das saure äpfels. Ammoniak zeigt aus reiner Lösung krystallisirt niemals die Flächen $\frac{P}{2}$, welche aber dann auftreten, wenn das bis zur beginnenden Zersetzung erhitzt gewesene Salz in Wasser gelöst und diese unreine Lösung zum Krystallisiren gebracht wird (1); in reiner Lösung gebildete Krystalle nehmen in unreiner Lösung wachsend die hemiëdrischen Flächen an, und umgekehrt verschwinden diese bei dem Wachsen der Krystalle, an welchen sie vorhanden sind, in reiner Lösung; feilt man an einem diese Flächen nicht zeigenden Krystall sie an und legt den Krystall in reine Lösung, so bilden sich hemiëdrische Flächen hier aus, die aber bei weiterem Wachsen wieder verschwinden. Pasteur glaubt, dafs das Auftreten der hemiëdrischen Flächen bei dem Wachsen in der genannten unreinen Lösung und ihr Ausbleiben in einer reinen Lösung damit zusammenhänge, dafs ein Krystall in der ersteren Lösung vorzugsweise in der Richtung *A*, in der letzteren vorzugsweise in der Richtung *B* wächst; und er bemerkte auch, dafs in reiner Lösung liegende Krystalle, die so mit Metallfolie beklebt waren, dafs sie nur in der Richtung *A* wachsen konnten, die hemiëdrischen Flächen annahmen. Auch bei dem ameisens. Strontian, dessen Krystalle bald die eine, bald die andere Art nicht congruenter hemiëdrischer Formen (rhombischer Sphenoïde) zeigen (2), läfst sich jede Fläche dieser Art hervorrufen, wenn man an der betreffenden Stelle den Krystall abfeilt und ihn dann in gesättigter Lösung wieder wachsen läfst. — Senarmont (3) hat mitgetheilt, dafs auch er sich mit der Untersuchung beschäftigt, wie in der Ausbildung an einzelnen Stellen gehemmte oder an einzelnen Stellen verstümmelte Krystalle wachsen und sich ergänzen; zu allgemeineren Resultaten ist er noch nicht gekommen.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1853, 411. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 393; f. 1851, 485. — (3) Compt. rend. XLIII, 799; Instit. 1856, 386.

Krystallographie.

Zwei wichtige Abhandlungen aus dem Gebiet der Krystallographie können wir nur anführen, da ein Auszug innerhalb der hier gebotenen Grenzen sich nicht wohl geben läfst: von Frankenheim (1) über die Anordnung der Molecule im Krystall, und von Sella (2) darüber, wie sich die bezüglich der an demselben Krystall vorkommenden Formen stattfindenden Gesetze ausdrücken lassen. Delafosse (3) hat mitgetheilt, dafs es ihm gelungen sei, das Symmetriegesetz und das Zonengesetz in elementarerer Weise, als dies bisher möglich, zu demonstriren. Leymerie (4) hat versucht, das Auftreten hemiëdrischer Formen zu erklären und die Vortheile zu zeigen, die mit der Annahme besonderer hemiëdrischer Krystallsysteme, als Unterabtheilungen der bisher angenommenen Krystallsysteme, verbunden seien.

Ein Goniometer, welches nicht nur zu krystallographischen Bestimmungen, sondern auch zu der genaueren Ermittlung optischer Eigenschaften von Krystallen dienen kann, hat Haidinger (5) beschrieben.

Beziehungen zwischen Krystallform und Zusammensetzung.

Die Erkenntnifs der Beziehungen, welche zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Krystallform bestehen, wird mehr und mehr gefördert und vorbereitet durch genauere krystallographische Untersuchungen über künstlich dargestellte chemische Verbindungen. Schon in dem vorhergehenden Jahresberichte, S. 15, wurde besprochen, wie wichtig für diesen Zweig des Wissens die durch Rammelsberg in seinem »Handbuch der krystallographischen Chemie« gebotene Zusammenstellung des sonst so zerstreuten Materials geworden ist; die Nützlichkeit dieser Arbeit wird noch vermehrt dadurch, dafs Rammelsberg die neu hinzukommenden Untersuchungen von Zeit zu Zeit

(1) Pogg. Ann. XCVII, 337. — (2) Cimento IV, 98. — (3) Compt. rend. XLIII, 32; Instit. 1856, 252. — (4) Compt. rend. XLIII, 1042; Instit. 1856, 426; ferner Compt. rend. XLIII, 1183; Instit. 1857, 2. — (5) Wien. Acad. Ber. XVIII, 110; Pogg. Ann. XCVII, 590.

in Form von Supplementen zu jenem Handbuch zusammengestellt (1). 1856 ist die Kenntnifs der Formen künstlich dargestellter chemischer Verbindungen namentlich gefördert worden durch eine grofse Anzahl krystallographischer Bestimmungen von Marignac (2) (welcher auch die chemische Zusammensetzung der untersuchten Krystalle feststellte) und von Keferstein (3). Wir geben die Resultate in dem chemischen Theile dieses Jahresberichts bei den einzelnen Verbindungen.

Beziehungen zwischen Krystallform und Zusammensetzung.

Delafosse (4) hat eine Abhandlung angekündigt und ihren Inhalt im Allgemeinen besprochen, welche die Structur der Krystalle und ihre Beziehungen zu den physikalischen und den chemischen Eigenschaften derselben erläutern soll. Der von ihm gegebene Auszug läfst darüber, in wiefern neue Resultate gewonnen sind, nicht urtheilen.

Bestimmung des specifischen Gewichts.

Ueber die Berechnung genauer Versuche zur Bestimmung des spec. Gewichts der Körper in den verschiedenen Aggregatzuständen hat Kohlrausch (5) ausführliche und eingehende Mittheilungen gemacht.

Raimondi (6) hat auf eine namentlich in theoretischer Beziehung interessante Methode, das spec. Gewicht fester Körper zu bestimmen, aufmerksam gemacht. Wird auf einer Wage ein Gefäfs mit einer Flüssigkeit durch die Tara, die auf der anderen Wagschale liegt, äquilibrirt, und nun ein Körper von gröfserem specifischem Gewicht, als das der Flüssigkeit ist, in diese freischwebend und untertauchend gesenkt, so wird das Gleichgewicht gestört; man mufs zur Wiederherstellung des Gleichgewichts auf die Wagschale, welche die Tara trägt, so viel Gewicht zulegen, wie ein

(1) Das erste Supplement („die neuesten Forschungen in der krystallographischen Chemie") erschien 1857. — (2) Ann. min. [5] IX, 1. — (3) Pogg. Ann. XCIX, 275; im Ausz. J. pr. Chem. LXIX, 303. — (4) Compt. rend. XLIII, 958; Instit. 1856, 403. — (5) Practische Regeln zur genaueren Bestimmung des spec. Gewichtes; Marburg 1856. — (6) Compt. rend. XLIII, 437; Instit. 1856, 311; Pogg. Ann. XCIX, 639; Dingl. pol. J. CXLII, 21.

Bestimmung des specifischen Gewichts.

dem Volum des eingetauchten Körpers gleiches Volum Flüssigkeit wiegt. Ist das Gewicht des festen Körpers in der Luft $= P$, die Gewichtsvermehrung, welche er einer auf einer Wage äquilibrirten Wassermasse durch Eintauchen in dieselbe mittheilt, $= p$, so ist das spec. Gewicht des festen Körpers $= \frac{P}{p}$. Nach Emy (1) ist dieses Verfahren zur Bestimmung des spec. Gewichts schon seit längerer Zeit in der Kanonengiefserei zu Strafsburg für Geschützröhren angewendet und hier von Aubertin eingeführt worden; auch Babinet (2) hat Mittheilungen darüber gemacht, dafs dieses Verfahren für diesen Zweck bei der französischen Artillerie schon seit längerer Zeit in Anwendung ist.

Jenzsch (3) hat beschrieben, in welcher Weise er mittelst eines Stöpselgläschens das spec. Gewicht fester Körper bestimmt. Eckfeldt und Dubois (4) haben einen Apparat beschrieben, um das Gewicht des Wassers, welches ein Körper verdrängt, in der Art bestimmen zu können, dafs das aus einem angefüllten Gefäfse nach dem Eintauchen des festen Körpers auslaufende Wasser geradezu aufgefangen wird. — Mittelst eines als Differential-Densiscop bezeichneten Instruments will Zantedeschi (5) die relativen Aenderungen der Dichtigkeiten verschiedener Flüssigkeiten bei Compression der letzteren wahrnehmen und bestimmen.

Natanson (6) hat an dem Gay-Lussac'schen Apparat, die Dampfdichte zu bestimmen, Abänderungen angebracht, welche ihn für Substanzen mit hohem Siedepunkt anwendbar machen. Die die Substanz enthaltende graduirte röhrenförmige Glasglocke, welche mit Quecksilber gefüllt

(1) Compt. rend. XLIII, 618; Instit. 1856, 348; Dingl. pol. J. CXLII, 108. — (2) Compt. rend. XLIII, 620; Instit. 1856, 348. — (3) Pogg. Ann. XCIX, 151. — (4) Aus Proc. Amer. Phil. Soc. VI, 193 in Sill. Am. J. [2] XXII, 294. — (5) Wien. Acad. Ber. XIX, 237. — (6) Ann. Ch. Pharm. XCVIII, 301; im Ausz. Arch. ph. nat. XXXIII, 189.

und abgesperrt ist, wird mit einem als Luftbad dienenden, oben geschlossenen Blechcylinder umgeben, und dieser mit einem röhrenförmigen Ofen; der Ofen und der Blechcylinder haben der Axe parallel Einschnitte (die des als Luftbad dienenden Blechcylinders sind durch Glasplatten geschlossen), welche ein Ablesen der Theilung auf der graduirten Glocke gestatten. Es wird hierbei durch Kohlen in dem röhrenförmigen Ofen die Substanz und das Quecksilber in der Glasglocke von oben erhitzt und Versuche bei sehr hohen Temperaturen können vorgenommen werden, ohne dafs das Quecksilber in der Wanne, in welche die Glocke taucht, erheblich erwärmt wird und Dämpfe ausstöfst. Die Temperatur des Dampfs wird durch Thermometer angegeben, welche in das Luftbad eingelassen sind; die Correctionen für die Temperatur der in der Glasglocke enthaltenen Quecksilbersäule, die Tension der Quecksilberdämpfe u. a. ermittelte Natanson durch besondere Versuche, wo eine bekannte Quantität trockener Luft in der Glasglocke zu verschiedenen Temperaturen erhitzt und ihr Volum abgelesen wurde. Naphtalin ergab nach diesem Verfahren die Dampfdichte 4,46 (das theoretische ist 4,51), Anilin 3,23 (3,25).

Bestimmung des specifischen Gewichts.

Kremers (1) hat, in weiterer Verfolgung seiner früheren Untersuchungen (2), Mittheilungen gemacht über die Contractionen, welche die Mischung verschiedener wässeriger Salzlösungen begleiten, und über die Modification der mittleren Volumina einiger Salzatome und deren Lösungen. Die Abhandlungen lassen keinen Auszug zu, und wir müssen auf sie verweisen.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Gew.

Im Anschlusse an die im vorhergehenden Jahresbericht, S. 18 ff. mitgetheilten Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Gewicht bei Flüssig-

(1) Pogg. Ann. XCVIII, 58; XCIX, 58 u. 435. — (2) Jahresber. f. 1855, 17 u. 294.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Gew.

keiten hat H. Kopp (1) jetzt auch die spec. Volume stickstoffhaltiger Flüssigkeiten genauerer Betrachtung unterzogen. Er findet, dafs sich die spec. Volume solcher Flüssigkeiten, für die Siedepunkte derselben, in grofser Uebereinstimmung mit den aus den Beobachtungen folgenden Werthen ergeben, wenn man den früher von ihm für andere Elemente gemachten Annahmen — das spec. Volum von C sei = 5,5; das von H = 5,5; das von O, wenn innerhalb eines Radicals, = 6,1; das von O, wenn aufserhalb eines Radicals, = 3,9; das von S, wenn aufserhalb eines Radicals, = 11,3, u. s. w. — noch die zutreten läfst, es sei in den flüchtigen Basen bei den Siedepunkten der letzteren N mit dem spec. Volum 2,3, in den Cyanverbindungen C_2N mit dem spec. Volum 28, und in den Nitroverbindungen NO_4 mit dem spec. Volum 33 enthalten; das für C_2N angenommene spec. Volum kommt auch dem freien flüssigen Cyan für den Siedepunkt desselben zu, und das für NO_4 angenommene auch der freien flüssigen Untersalpetersäure für den Siedepunkt derselben. — Kopp hat die Zahl der Beweise für die schon früher nachgewiesenen Regelmäfsigkeiten in den spec. Volumen flüssiger Verbindungen noch vermehrt: dafs z. B. bei Verbindungen desselben Typus, deren Formeln sich um x C_2H_2 unterscheiden, die spec. Volume um x . 22 verschieden sind, dafs isomere Verbindungen von demselben Typus gleiches spec. Volum haben, und dafs in Verbindungen von demselben Typus sich äquivalente Mengen Kohlenstoff und Wasserstoff ohne Aenderung des spec. Volums ersetzen können. Dasselbe spec. Volum haben z. B. unter den Basen das Butylamin $C_8H_{11}N$ und das Anilin $C_{12}H_7N$ (beide 106,8), das Caprylamin $C_{16}H_{19}N$ und das Diäthylanilin $C_{20}H_{15}N$ (beide 194,8), oder unter den Cyanverbindungen das Cyanbutyl (Valeronitril) $C_{10}H_9N$

(1) Ann. Ch. Pharm. C, 19; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 916. Anzeige der Resultate Ann. Ch. Pharm. XCVII, 374; Chem. Centr. 1856, 449; Arch. ph. nat. XXXIII, 237.

und das Cyanphenyl (Benzonitril) $C_{14}H_5N$ (beide 121,5). Aber bestimmter, als früher, weist Kopp nun nach, dafs diese Regelmäfsigkeiten nur innerhalb gewisser Gruppen, die mit den Gerhardt'schen Typen zusammenfallen, stattfinden, und dafs sie sich nicht mehr zeigen, wenn man die spec. Volume zweier Verbindungen, die verschiedenen Typen angehören, mit einander vergleicht. Zwei Verbindungen z. B., deren eine im Vergleich zu der anderen eben so viel Kohlenstoffäquivalente mehr enthält, als Wasserstoffäquivalente weniger, haben dann ganz verschiedene spec. Volume, wenn sie verschiedenen Typen angehören; so z. B. Aethylamin C_4H_7N (spec. Vol. 62,8) und Cyanäthyl C_6H_5N (spec. Vol. 77,5), oder Cyanbutyl $C_{10}H_9N$ (spec. Vol. 121,5) und Anilin $C_{12}H_7N$ (spec. Vol. 106,8), oder Butylamin $C_8H_{11}N$ (spec. Vol. 106,8), und Cyanphenyl $C_{14}H_5N$ (spec. Vol. 121,5). Kopp sieht darin, dafs in einzelnen stickstoffhaltigen Verbindungen (desselben Typus) sich Kohlenstoff und Wasserstoff ohne Aenderung des spec. Volums vertreten können, bei der Vergleichung anderer (von verschiedenem Typus) sich dies aber nicht zeigt, einen neuen Beweis für die von ihm schon früher aufgestellte Behauptung, dafs die spec. Volume der flüssigen Verbindungen nicht lediglich durch die empirischen Formeln derselben bedingt sind, sondern dafs es von Einflufs darauf ist, wie die Elemente zu näheren Bestandtheilen in den Verbindungen gruppirt sind, und dafür, dafs demselben Element, je nach der Stelle die es in einer Verbindung einnimmt, verschiedene spec. Volume zukommen können; er zeigt namentlich, dafs unmöglich in dem Cyan Kohlenstoff und Stickstoff mit denselben spec. Volumen angenommen werden können, welche diesen Elementen in den flüchtigen Basen beizulegen sind. — Bezüglich der Folgerungen, welche Kopp aus dem Statthaben der obenerwähnten Regelmäfsigkeiten in den spec. Volumen von Flüssigkeiten für die Typentheorie zieht, vgl. bei organischer Chemie. — Kopp vervollständigt endlich noch nach den durch die Stickstoffver-

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Gew.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Gew.

bindungen ergebenen Resultaten die bereits früher gemachte Bemerkung, dafs es viele Gruppen von Verbindungen giebt, deren Glieder gleiches oder nahezu gleiches spec. Volum haben. Von folgenden Substanzen erfüllen z. B., um einige dieser Gruppen hier anzuführen, bei den Siedepunkten die durch die Formeln ausgedrückten Gewichtsmengen die angegebenen Volume (den von H_2O_2 bei dem Siedepunkte des Wassers erfüllten Raum = 18,8 gesetzt; es sind hier die von Kopp berechneten spec. Volume angegeben, welche mit den aus den Beobachtungen folgenden sehr nahe übereinstimmen):

Wasser	H_2O_2	18,8	Aethyläther	$C_8H_{10}O_2$	106,8
Ammoniak	H_3N	18,8	Butylalkohol	$C_8H_{10}O_2$	106,8
			Phenol	$C_{12}H_6O_2$	106,8
Brom	Br_2	55,6	Butylamin	$C_8H_{11}N$	106,8
Cyan	$(C_2N)_2$	56,0	Anilin	$C_{12}H_7N$	106,8
Aldehyd	$C_4H_4O_2$	56,2	Buttersäure	$C_8H_8O_4$	108,0
Cyanmethyl	C_4H_3N	55,5	Essigs. Aethyl	$C_8H_8O_4$	108,0
Brommethyl	C_2H_3Br	55,3	Wasserfr. Essigsäure	$C_8H_6O_6$	109,2
			Chloral	$C_4HCl_3O_2$	108,1
Weingeist	$C_4H_6O_2$	62,8			
Essigsäure	$C_4H_4O_4$	64,0	2-f. gechlortes Chloräthyl	$C_4H_3Cl_3$	106,9
Ameisens. Methyl	$C_4H_4O_4$	64,0			
Cyans. Methyl	$C_4H_3NO_2$	63,3	1-f. gechlortes Chlorelayl	$C_4H_3Cl_3$	106,9
Aethylamin	C_4H_7N	62,8	Bromphosphor	PBr_3	108,6
Schwefelkohlenstoff	C_2S_4	62,3			
Jodmethyl	C_2H_3J	65,0			
			Valeraldehyd	$C_{10}H_{10}O_2$	122,2
Aceton	$C_6H_6O_2$	78,2	Cyanbutyl	$C_{10}H_9N$	121,5
Cyanäthyl	C_6H_5N	77,5	Bittermandelöl	$C_{14}H_6O_2$	122,2
Schwefelcyanmethyl	$C_4H_3NS_2$	78,1	Cyanphenyl	$C_{14}H_5N$	121,5
Schwefelmethyl	$C_4H_6S_2$	77,6	Schwefeläthyl	$C_8H_{10}S_2$	121,6

Innerhalb einer jeden dieser Gruppen erfüllen die durch die Formeln gegebenen Quantitäten der Substanzen, welche im gasförmigen Zustand gleichgrofse Räume erfüllen, auch im flüssigen Zustande, bei ihren Siedepunkten, gleich grofse Räume.

Kopp hatte früher gezeigt, dafs das spec. Volum des Aethers, diesen als C_4H_5O betrachtet, = dem spec. Volum des Alkohols $C_4H_6O_2$ — dem des Wassers HO ist. Berthelot (1) hat eine grofse Zahl von Beispielen dafür zu-

(1) Ann. ch. phys. [3] XLVIII, 322.

sammengestellt, dafs allgemein, wenn eine flüssige Verbindung entsteht durch Vereinigung zweier flüssiger Substanzen von den spec. Volumen A und B unter Austreten von x HO, das spec. Volum jener Verbindung nahezu $= A + B - x\,C$ (wenn C das spec. Volum von HO) ist. Berthelot betrachtet diese Regelmäfsigkeit als eine nur approximativ zutreffende, und aufserdem verglich er die spec. Volume häufig für mittlere Temperaturen, nicht für die Siedepunkte der respectiven Flüssigkeiten.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Gew.

Wärmelehre. Verbrennungswärme.

Berthelot (1) hat einige Bemerkungen über das Verhältnifs der Verbrennungswärme einer Verbindung zu den Verbrennungswärmen ihrer näheren Bestandtheile mitgetheilt. So z. B., dafs die Verbrennungswärme eines Aethers sehr nahe gleich ist der Summe der Verbrennungswärmen des Alkohols und der Säure, aus welchen er gebildet wurde, indem man dabei das eliminirte Wasser als einen völlig verbrannten Körper unberücksichtigt lassen kann; es ist z. B. (2) (in Wärmeeinheiten ausgedrückt) die Verbrennungswärme von

1 Aeq. = 116 G. Th. butters. Aethyl	($C_{12}H_{12}O_4$)	:		822556
» » 46 » » Alkohol	($C_4H_6O_2$)	:	330464	827400
» » 88 » » Buttersäure	($C_8H_8O_4$)	:	496936	

Ueberhaupt findet man die Verbrennungswärmen vieler Körper, welche von einander durch Eliminiren völlig verbrannter Körper abgeleitet werden können, sehr nahe gleich; z. B. sind die Verbrennungswärmen für die durch die beigesetzten Formeln ausgedrückten Quantitäten:

$C_4H_6O_2$	Alkohol	: 330464	$C_4H_4O_4$	Essigsäure	: 210300
C_4H_5O	Aether	: 334036	C_2H_4	Sumpfgas	: 209008
C_4H_4	ölbild. Gas	: 332024	C_3H_3O	Aceton	: 211787

(1) Ann. ch. phys. [3] XLVIII, 341. — (2) Nach den von Favre und Silbermann ausgeführten Bestimmungen, die im Jahresber. f. 1852, 19 ff. mitgetheilt sind (die daselbst angegebenen Verbrennungswärmen bezogen sich auf je 1 Gewichtsth. Substanz, die oben angegebenen sind hiernach für die durch die Formeln ausgedrückten Quantitäten berechnet).

Verbrennungswärme.

Th. Woods (1) sucht durch Zusammenstellung der Wärmemengen, welche bei der Oxydation äquivalenter Gewichtsmengen einer grofsen Zahl, namentlich metallischer Elemente entbunden werden, darzuthun, dafs dieselben unter sich in einfachen Verhältnissen stehen, und dafs sie nebenbei einfache Multipeln von der Schmelzwärme des Eises seien. Da indessen die Verbrennungswärmen nur in genäherten Werthen beigezogen werden und dieselben zwischen dem 5- und dem 110fachen der Schmelzwärme des Eises schwanken, so möchte jenes Gesetz doch nicht als hinreichend begründet zu betrachten sein.

Woods (2) ist aufserdem in einen Streit mit Joule (3) gerathen über die Priorität des Beweises für den Satz, dafs bei Auflösung einer chemischen Verbindung eben so viel Wärme gebunden, als bei dem Zustandekommen der Verbindung entwickelt wird (4).

Ueber Wärmeentwicklung bei Muskelcontraction hat Matteucci (5) Mittheilungen gemacht.

Mechanische Theorie der Wärme.

Hoppe (6) hat, indem er von dem Ausdrucke für die bezüglich der permanenten Gase als gültig angenommenen Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze ausgeht, die Gleichung :

$$Q = mc\,(\tau - \tau_0) + \frac{s}{p \cdot \alpha}\,(c' - c)\,W$$

abgeleitet, worin Q eine mitgetheilte Wärmemenge, c die spec. Wärme bei constantem Volum, c' diejenige bei constantem Drucke, m die Masse des Gases, s seine Dichte bei dem Drucke p, α den Ausdehnungscoëfficienten und $W = \int p dv$ die bei der Volumänderung dv geleistete äufsere Arbeit bedeutet. Es folgt also, dafs die bei irgend einer Veränderung von Volum und Druck einem Gase zugeführte

(1) Phil. Mag. [4] XII, 65; Instit. 1856, 391; Chem. Gaz. 1856, 116. — (2) Phil. Mag. [4] XII, 74. 233. — (3) Phil. Mag. [4] XII, 155. 321. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1851, 23. — (5) Instit. 1856, 427. — (6) Pogg. Ann. XCVII, 30; Phil. Mag. [4] XII, 75; Sill. Am. J. [2] XXI, 409.

Mechanische Theorie der Wärme.

Wärmemenge aus zwei Theilen besteht, deren einer die zur Erhöhung der Temperatur bei constantem Volum erforderliche Wärme, der andere ein constant Vielfaches (Aequivalent) der geleisteten äufseren Arbeit ist. Es zeigt jene Gleichung, dafs, wenn nur die anfängliche Temperatur wiederkehrt, die mitgetheilte Wärme, wenn auch Volum und Druck des Gases sich geändert haben, ausschliefslich als Aequivalent der äufsern Arbeit erscheint. Hoppe zeigt weiter, wie die obige Gleichung geeignet sei, die erforderlichen Modificationen aufzunehmen, falls man das Mariotte'sche Gesetz für ein Gas nicht als gültig und die Capacitäten c und c' nicht als unabhängig von Temperatur und Druck ansehen dürfe. — Die elegante Entwickelung Hoppe's giebt, wie Clausius (1) in einer besonderen Notiz nachgewiesen hat, in der Sache selbst nichts Neues; so wie andererseits die Ausstellungen, welche Hoppe an der bezüglichen Arbeit von Clausius gemacht hat, nur die Form betreffen, welche allerdings hier und da verrathen mag, dafs Clausius als selbstständiger Forscher auf einem noch wenig bebauten Felde vordringt. Letzterer zeigte in der angeführten Notiz, dafs die von Hoppe entwickelte Formel aus seinen Grundgleichungen (2) folgt, wenn man den Ausdruck des Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetzes in dieselben hineinträgt.

W. Thomson's (3) Arbeit über mathematische Theorie der Wärme ist nun vollständig publicirt. Die in diesem Jahre mitgetheilten Abschnitte enthalten die Anwendung jener Theorie auf die thermodynamischen Verhältnisse electrischer Ströme in linearen, unkrystallinischen, wie krystallinischen Leitern, sowie auf die Erregung thermoelectrischer Ströme in denselben; ferner die Betrachtung derselben Verhältnisse in krystallinischen und unkrystallinischen Substanzen nicht linearer Form.

(1) Pogg. Ann. XCVIII, 178; Sill. Am. J. [2] XXII, 402; vgl. auch Rankine in Phil. Mag. [4] XII, 103. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1854, 44. — (3) Phil. Mag. [4] XI, 214. 281. 379. 433.

Mechanische Theorie der Wärme.

Eine Erörterung darüber, wem die Priorität der näheren Bestimmung der sogenannten Carnot'schen Function (1) gebühre, hat zwischen Clausius (2) und W. Thomson (3) stattgefunden.

Auf Betrachtungen von Harrison (4) über die Theorie der Wärme gehen wir hier nicht näher ein, da dieselben zum Theil auf gewagten, zum Theil auf offenbar unrichtigen Voraussetzungen (z. B. dafs die Masse der Menge der Substanz nicht proportional sei) beruhen.

Die Arbeit von Joule und Thomson über die Wärmewirkungen beim Ausströmen comprimirter Gase, über deren Resultate nach kürzeren Publicationen bereits früher berichtet worden ist (5), liegt nun ausführlicher vor (6); insbesondere sind die angewendeten Apparate speciell beschrieben. Es ist jedoch zunächst keine Veranlassung gegeben, auf diesen Gegenstand hier ausführlicher zurückzukommen.

Mechanische Leistung der Dämpfe.

Clausius (7) hat es für zweckmäfsig erachtet, die Gesetze der mechanischen Leistung der Dämpfe, sowie der Dampfmaschinen vom Standpunkt der mechanischen Theorie der Wärme einer Revision zu unterwerfen. Der Raum verbietet uns, die ganze Arbeit im Auszuge wiederzugeben, und wir beschränken uns daher auf die Darlegung der Grundzüge der neuen Theorie, bei welchen zunächst von mehreren, die Entwickelung complicirenden Nebenumständen, wie z. B. vom schädlichen Raume im Dampfcylinder, von dem Unterschied der Dampfspannung im Kessel und Cylinder einerseits und im Cylinder und Condensator andererseits, abgesehen ist. Bezüglich der Entwickelung der

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 44; f. 1854, 46. — (2) Phil. Mag. [4] XI, 388. — (3) Phil. Mag. [4] XI, 447. — (4) Phil. Mag. [4] XII, 399. — (5) Jahresber. f. 1853, 52; f. 1854, 48. — (6) Pogg. Ann. XCVII, 576 aus Phil. Trans. f. 1853, Part III, 357. — (7) Pogg. Ann. XCVII, 441 u. 513; Phil. Mag. [4] XII, 241. 338. 426; Sill. Am. J. [2] XXII, 180. 364; XXIII, 25.

Fundamentalgleichungen der mechanischen Wärmetheorie, soweit sie die Dämpfe betreffen, verweisen wir auf frühere Mittheilungen (1).

Mechanische Leistung der Dämpfe.

Clausius bezieht seine Untersuchung auf solche Maschinen, welche einen vollkommenen Kreisprocefs (2) darstellen, wie dies ohne Weiteres bei denjenigen Maschinen der Fall ist, welche das ursprünglich in der Maschine vorhandene Quantum des die Wirkung der Wärme vermittelnden Stoffes beibehalten (wie z. B. die Maschinen, welche durch zwei verschiedene Dämpfe, z. B. Wasser- und Aetherdampf, getrieben werden), oder bei Dampfmaschinen mit Condensator, bei denen das Wasser in flüssigem Zustande und mit derselben Temperatur, mit welcher es aus dem Condensator in den Kessel getreten war, später aus dem Condensator fortgeschafft wird. Aber auch solche Maschinen, bei welchen der Zustand des die Wirkung der Wärme vermittelnden Stoffes beim Austritt verschieden ist von dem Zustande beim Eintritt (es gehören dahin z. B. die sogenannten calorischen Maschinen, welche die Luft mit höherer Temperatur ausstofsen, als sie dieselbe aufgenommen haben, ferner die Dampfmaschinen ohne Condensator), lassen sich unter den Gesichtspunkt des vollkommenen Kreisprocesses bringen durch die Fiction noch eines weiteren Maschinentheiles, welcher die ausgestofsenen Massen in den ursprünglichen Zustand zurückversetzt. So z. B., wenn man eine Maschine ohne Condensator, unter Voraussetzung, dafs sie mit Wasser von 100° gespeist werde, durch eine Maschine mit Condensator von 100° Temperatur ersetzt.

Auf die vollkommenen Kreisprocesse sind die Gleichungen

$$Q = A \cdot W \quad (I) \qquad \int \frac{dQ}{T} = - N \quad (II)$$

(1) Jahresber. f. 1850, 39 bis 41 und 44 bis 47; Jahresber. f. 1854, 42; vgl. auch Jahresber. f. 1851, 25 bis 32. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1854, 44.

Mechanische Leistung der Dämpfe.

anwendbar (1), wenn A das Wärmeäquivalent für die Einheit der Arbeit, W die während des Kreisprocesses gethane äufsere Arbeit, Q die während desselben dem veränderlichen Körper mitgetheilte Wärmemenge, T die absolute Temperatur (273 + t), bei welcher die Mittheilung des Wärmeelementes dQ stattfindet und — N den Aequivalenzwerth aller in dem Kreisprocesse vorkommenden uncompensirten Verwandlungen (2) bedeuten. Haben gar keine uncompensirten Verwandlungen stattgefunden, so ist der Kreisprocefs ein sogenannter umkehrbarer und an die Stelle der Gleichung (II) tritt, da N = 0 ist,

$$\int \frac{dQ}{T} = 0.$$

Aus den Gleichungen (I) und (II) kann, in Anwendung auf den Kreisprocefs, welcher in einer thermodynamischen Maschine während einer Periode vollendet wird, die ganze Arbeit berechnet werden, wenn die während dieser Periode von dem vermittelnden Stoffe aufgenommene Wärmemenge Q bekannt ist, und es ist dabei gleichgültig, welches die Natur der Vorgänge war, aus welchen der Kreisprocefs bestand.

Die obigen Gleichungen gestatten die Berechnung der Arbeit auch dann noch, wenn jene aufgenommene Wärmequantität nicht vollständig bekannt ist. Gesetzt, es seien bekannte Wärmemengen, deren Summe = Q_1 bei verschiedenen bekannten Temperaturen, aufserdem noch bei einer bekannten Temperatur T_0 die unbekannte Wärmemenge Q_0 aufgenommen worden, so kann man, da in Beziehung auf Q_0 das Integral sich ausführen läfst, die Gleichung (II) in folgender Weise zerlegen :

(1) Vgl. Jahresber. f. 1854, 44. — (2) N ist negativ, weil die von dem veränderlichen Körper *aufgenommenen* Wärmemengen positiv angenommen sind. — Eine uncompensirte Verwandlung ist z. B. die Ausdehnung eines elastischflüssigen Körpers, eines Gases oder Dampfes, bei welcher, wegen mangelnden Gegendruckes, nicht die entsprechende äufsere Arbeit geleistet wird.

Mechanische Leistung der Dämpfe.

$$\int_0^{Q_1}\frac{dQ}{T} + \frac{Q_0}{T_0} = -N$$

und da vermöge Gleichung (I) noch $AW = Q_1 + Q_0$ ist, so folgt

$$W = \frac{1}{A}\left\{Q_1 - T_0\int_0^{Q_1}\frac{dQ}{T} - T_0 N\right\} \quad (1).$$

und wenn der Kreisprocefs durchaus umkehrbar, also $N = 0$ ist:

$$W = \frac{1}{A}\left\{Q_1 - T_0\int_0^{Q_1}\frac{dQ}{T}\right\} \quad (2).$$

Da N immer nur positiv sein kann (weil es als Aequivalent der uncompensirten Verwandlungen von vornherein mit W von verschiedenem Zeichen eingeführt wurde), so sieht man aus Vergleichung von (1) und (2), dafs die vollständig umkehrbaren Kreisprocesse das Maximum der Arbeit geben, und dafs durch jeden Umstand, welcher bewirkt, dafs ein Theil der zum Kreisprocesse gehörigen Vorgänge nicht umkehrbar ist, die Gröfse der Arbeit abnimmt.

Wäre die ganze Wärmemenge Q_1 dem vermittelnden Körper bei der Temperatur T_1 mitgetheilt, so nähme die Gleichung (2) für das Maximum der Arbeit die Form

$$W = \frac{Q_1}{A} \cdot \frac{T_1 - T_0}{T_1} \quad (3)$$

an, wie sie auch schon Rankine (1) und W. Thomson für den Effect einer thermodynamischen Maschine abgeleitet hatten.

In einer früheren Arbeit (2) specialisirte Clausius die allgemeinen Grundgleichungen für den Fall, dafs die einzige auf den veränderlichen Körper wirkende fremde Kraft, welche bei der Bestimmung der äufseren Arbeit Berücksichtigung verdient, ein an allen Punkten der Ober-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1854, 42. — (2) Pogg. Ann. XCIII, 485 bis 487.

Mechanische Leistung der Dämpfe.

fläche gleicher normaler Druck sei, welcher in jedem Augenblicke dem Ausdehnungsbestreben des veränderlichen Körpers gerade die Wage halte. Es ergaben sich für diesen Fall, wenn das Volum des veränderlichen Körpers mit v, jener Druck mit p bezeichnet wurde, die Gleichungen:

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{dQ}{dv}\right) - \frac{d}{dv}\left(\frac{dQ}{dT}\right) = A\,\frac{dp}{dt} \text{ (III)}. \qquad \frac{dQ}{dv} = AT\,\frac{dp}{dT} \text{ (IV)}$$

Es sei nun von einem Stoffe, dessen Dampf betrachtet werden soll, die Masse M gegeben und in dem geschlossenen ausdehnsamen Raume v sei der Theil m dampfförmig, M — m tropfbarflüssig. Es sei ferner das Volumen einer Gewichtseinheit Dampf im Maximum der Dichte bei der Temperatur T gleich s, das Volumen einer Gewichtseinheit Flüssigkeit gleich σ, so ist, wenn noch $s - \sigma = \mu$ gesetzt wird,

$$v = m\mu + M\sigma. \quad (4)$$

Dehnt sich das Gefäfs vom Raume v um dv aus und soll dabei die Temperatur der darin enthaltenen Masse unverändert bleiben, so mufs eine Wärmemenge dQ zugeführt werden, welche übrigens ausschliefslich zu der während der Ausdehnung stattfindenden neuen Dampfbildung dm verwendet wird; ist die Verdampfungswärme der Masseneinheit = r, so ergiebt sich die Gleichung:

$$\frac{dQ}{dv} = r\,\frac{dm}{dv}, \text{ oder nach (4)}: \frac{dQ}{dv} = \frac{r}{\mu}. \quad (5)$$

Wird dagegen die Temperatur der Masse, während v constant bleibt, um dT erhöht, so ist dazu $\frac{dQ}{dT}$. dT Wärme erforderlich. Davon dient (M — m) c dT zur Erwärmung des tropfbarflüssigen Theiles, dessen spec. Wärme mit c bezeichnet ist; ein anderer Theil m h dT zur Compression des vorhandenen Dampfes m, da dieser einer neuzubildenden Menge dm, welche den Wärmeantheil r $\frac{dm}{dT}$. dT in Anspruch nimmt, Raum geben mufs. Es bedeutet h die Wärmemenge, welche einer Masseneinheit Dampf während der Zusammendrückung mitgetheilt werden mufs, damit sie

bei jeder Dichte die Temperatur hat, für welche jene Dichte Maximum ist. Vorläufig wird h seinem Werthe und selbst seinem Zeichen (1) nach als unbekannt angesehen. Wenn man $\frac{dm}{dT}$ aus (4) bestimmt und die drei angeführten Wärmeantheile zusammenfafst, so ergiebt sich

Mechanische Leistung der Dämpfe.

$$\frac{dQ}{dT} = M\left(c - \frac{r}{\mu} \cdot \frac{d\sigma}{dT}\right) + m\left(h - c - \frac{r}{\mu}\frac{d\mu}{dT}\right) \quad (6)$$

Differenzirt man nun (5) nach T und (6) nach v, und setzt in die Gleichungen (III) und (IV) ein, so nehmen diese folgende Gestalt an :

$$\frac{dr}{dT} + c - h = A\mu\frac{dp}{dT} \text{ (V)}; \quad r = AT \cdot \mu\frac{dp}{dT} \text{ (VI)}$$

und aus der Verbindung beider folgt noch

$$\frac{dr}{dT} + c - h = \frac{r}{T}. \quad (7)$$

Zunächst untersucht Clausius, welche Modification diese aus der mechanischen Wärmetheorie hergeleiteten Gleichungen in der Berechnung der vorzugsweise so genannten Expansion hervorbringen, in dem Falle also, wenn der dampfhaltende Raum sein Volum vergröfsert, ohne dafs der Masse Wärme mitgetheilt oder entzogen wird. Nimmt man zuvörderst an, dafs der dampfhaltende Raum auch noch tropfbarflüssiges Wasser enthalte, so ist nach dem Vorhergehenden die zu einer Volumänderung dv und einer Temperaturänderung dT erforderliche Wärmemenge ausgedrückt durch :

$$r\frac{dm}{dv}dv + \left\{(M - m)c + mh + r\frac{dm}{dT}\right\}dT$$

und diese soll der Natur des Problems nach Null sein. Aus dieser Gleichung folgt, in Verbindung mit (7)

$$d\left(\frac{mr}{T}\right) + Mc\frac{dT}{T} = 0. \quad (8)$$

(1) h ist, wie aus früheren Entwickelungen von Clausius hervorgeht, in der That negativ. Vgl. Jahresber. f. 1850, 46.

Mechanische Leistung der Dämpfe.

Betrachtet man c, welches jedenfalls sich mit der Temperatur nur langsam ändert, als constant, und bezeichnet die anfänglichen Werthe von T, r und m mit T_1, r_1 und m_1, so hat man aus (8) das Integral :

$$\frac{mr}{T} = \frac{m_1 r_1}{T_1} - Mc \log . \frac{T}{T_1}. \quad \text{(VII)}$$

Hierdurch ist, wenn man die Abhängigkeit der Gröfse r von der Temperatur als bekannt voraussetzt, m als Function der Temperatur gegeben.

Enthält das Gefäfs anfangs nur gesättigten Dampf, aber kein tropfbarflüssiges Wasser, ist also $m_1 = M$ und wird das Volumen nun vergröfsert, so ergiebt sich, dafs, während das Volumen wächst und die Temperatur sinkt, nicht nur der Dampf im Maximum der Dichte bleibt, sondern dafs m kleiner wird als M, dafs also tropfbarflüssiges Wasser sich niederschlägt. Bezeichnet t die Temperaturen über dem Gefrierpunkte, welche der expandirte Dampf zuletzt hat, und geht man von bei 150° gesättigtem Dampf aus, so ergeben sich aus (VII) folgende Werthe von $\frac{m}{M}$:

t	150°	125°	100°	75°	50°	25°
$\frac{m}{M}$	1	0,956	0,911	0,866	0,821	0,776

Nach dem Watt'schen Gesetze der gleichen Wärmesummen müfste der Dampf bei jeder Volumänderung gerade im Maximum der Dichte, m also bei allen Temperaturen = M bleiben.

Um das Volumen des Dampfes zu bestimmen, welches einer bei der Expansion eintretenden niederen Temperatur entspricht, kann man zunächst in dem Ausdruck (4) : $v = m\mu + M\sigma$, das Product $M\sigma$ als constant ansehen, weil die Aenderungen von σ jedenfalls äufserst unerheblich sind. Zur Bestimmung von $m\mu$ hat man aus der Verbindung von (VI) und (VII) :

$$m\mu \frac{dp}{dT} = m_1\mu_1 \left(\frac{dp}{dT_1}\right) - \frac{Mc}{A} \log \frac{T}{T_1}. \quad \text{(VIII)}$$

Mechanische Leistung der Dämpfe.

Da die Spannungen p für alle vorkommenden Temperaturen mit grofser Genauigkeit gemessen sind, so kennt man auch die Werthe von $\frac{dp}{dT}$; man kann mithin $m\mu$ und durch Addition von $M\sigma$ die Volumina v berechnen und sie mit denjenigen Werthen vergleichen, welche man für v nach den seither gültigen Annahmen erhalten würde, nämlich 1) dafs der Dampf im Maximum der Dichte bleibe, 2) dafs er im gesättigten Zustande noch Mariotte's und Gay-Lussac's Gesetzen folge, wonach die Gleichung

$$\frac{v}{v_1} = \frac{p_1 T}{p T_1} \quad (9)$$

gültig wäre. Man erhält für v (dieses bei 150° gleich 1 gesetzt):

t	150°	125°	100°	75°	50°	25°
Aus VIII	1	1,88	3,90	9,28	25,7	88,7
Aus (9)	1	1,98	4,16	10,21	29,7	107,1

Aus der Vergleichung dieser Tabelle mit der obigen ergiebt sich z. B., dafs bei einer Expansion bis zum 10fachen Volumen sich etwa 13 Procent des anfänglich vorhandenen Dampfes tropfbar niederschlagen.

Die bei den gedachten Volumänderungen gethane äufsere Arbeit W ist durch die Gleichung

$$W = \int_{v_1}^{v} p dv \quad (10)$$

gegeben. Durch Verbindung von (4), worin σ wieder constant angenommen wird, ferner von (VI) und (8) mit der Gleichung (10) erhält Clausius den Ausdruck:

$$W = m\mu p - m_1\mu_1 p_1 + \frac{1}{A}\left\{m_1 r_1 - mr + Mc(T_1 - T)\right\} \quad (IX)$$

Da $m\mu$ und mr schon aus früheren Gleichungen bekannt sind, so berechnet sich $\frac{W}{M}$ oder die von der Masseneinheit gethane Arbeit, aus (IX), wenn man das Kilogramm als Masseneinheit, das Kilogramm-Meter als Arbeitseinheit und $\frac{1}{A} = 423,55$ annimmt, wie folgt:

Mechanische Leistung der Dämpfe.

t	150°	125°	100°	75°	50°	25°
$\frac{W}{M}$	0	11800	23200	35900	49800	63700

Die Arbeit, welche 1 Kilogramm Wasser, bei 150° verdampfend, durch Ueberwindung des Gegendrucks verrichtet, ist gleich 18700 Kilogramm-Meter. Die Summe dieser Zahl und der vorstehenden giebt das theoretische Arbeitsmoment der Masseneinheit, unter Voraussetzung der in der zweiten Tabelle enthaltenen Expansionsgröfsen.

Die Dampfmaschine, welche Clausius nun betrachtet, denkt sich derselbe bestehend aus dem Kessel A, aus welchem der Dampf mit der Temperatur T_1 unter den Kolben des Cylinders B tritt und denselben durch einen Theil seines Weges bewegt, bis nach dem Ventilabschlufs die Expansion eintritt. Nach Beendigung des Kolbenhubs wird der Dampf in den Condensator C von der constanten Temperatur T_0 geprefst und verdichtet; endlich ist der Gang einer kleinen Pumpe D so regulirt, dafs dieselbe bei jedem Kolbenhub so viel Wasser aus dem Condensator in den Kessel zurückschafft, als aus dem Kessel in den Cylinder getreten war. Dafs bei den gewöhnlichen Dampfmaschinen der Dampf auch über den Kolben im Cylinder tritt, braucht nicht besonders berücksichtigt zu werden, da man in diesem Falle nur die Arbeit für zwei Kreisprocesse, anstatt für Einen, in Anschlag zu bringen hat. Der Cylinder wird als eine für die Wärme undurchdringliche Hülle betrachtet, die im Cylinder befindliche Masse als Dampf im Maximum der Dichte, mit etwas übergerissenem tropfbarflüssigem Wasser gemischt, und von durchaus gleicher Temperatur angesehen. Reibungshindernisse werden zunächst nicht berücksichtigt, da schliefslich die ihnen entsprechende Arbeit an der berechneten Totalarbeit in Abzug gebracht werden kann. Endlich wird die Weite der Leitungsröhren vom Kessel zum Cylinder und von diesem zum Condensator grofs genug, oder der Gang der Maschine langsam genug angenommen, dafs der Druck in Kessel und Cylinder einerseits,

und in Cylinder und Condensator andererseits als gleich gelten kann. Ein schädlicher Raum wird nicht als vorhanden angenommen.

Mechanische Leistung der Dämpfe.

Ist die ganze, anfänglich aus dem Kessel in den Cylinder tretende Masse M, davon m_1 dampfförmig, $M - m_1$ tropfbarflüssig, so ist nach (4), wenn μ_1 den zu T_1 gehörigen Werth von μ bedeutet, das Volumen $= m_1 \mu_1 + M \sigma$. Der Kolben wird durch diesen Raum geschoben unter der Wirkung des der Temperatur T_1 entsprechenden Druckes p_1, sonach ist die diesem ersten Vorgang entsprechende Arbeit:

$$W_1 = m_1\mu_1 p_1 + M\sigma p_1. \quad (11)$$

Die nun folgende Expansion soll fortgesetzt werden, bis die Temperatur von T_1 auf T_2 herabgesunken ist, und die entsprechende Arbeit ist nach (IX):

$$W_2 = m_2\mu_2 p_2 - m_1\mu_1 p_1 + \frac{1}{A}\left\{m_1 r_1 - m_2 r_2 + Mc\,(T_1 - T_2)\right\} \quad (12)$$

Bei dem Hinausdrücken der Masse M in den Condensator ist der Gegendruck p_0 zu überwinden, daher die negative Arbeit:

$$W_3 = -(m_2\mu_2 p_2 + M\sigma p_0). \quad (13)$$

Während nun der Kolben der kleinen Pumpe D den Raum $M\sigma$ freimacht, wirkt der Druck im Condensator fördernd, daher die positive Arbeit:

$$W_4 = M\sigma p_0. \quad (14)$$

Endlich mufs beim Heruntergang des Pumpenkolbens der Kesseldruck p_1 überwunden werden, daher die negative Arbeit:

$$W_5 = -M\sigma p_1. \quad (15)$$

Durch Addition von (11) bis (15) erhält man die ganze während eines Kreisprocesses von dem Dampfe oder der Wärme gethane Arbeit:

$$W' = \frac{1}{A}\left\{m_1 r_1 - m_2 r_2 + Mc\,(T_1 - T_2) + m_2\mu_2\,(p_2 - p_0)\right\} \quad (X)$$

Wenn μ_2 mittelst der Gleichung (VI), welche dafür den Werth

Mechanische Leistung der Dämpfe.

$$\frac{r_2}{AT_2\left(\frac{dp}{dT}\right)_2}$$

giebt, eliminirt ist, bedarf es nur noch der Elimination von m_2r_2, damit W' aus gegebenen Gröfsen berechnet werden könne. Für m_2r_2 giebt die Gleichung (VII) :

$$m_2r_2 = m_1r_1 \frac{T_2}{T_1} - McT_2 \log \frac{T_2}{T_1} \qquad (16)$$

Setzt man in (X) $T_2 = T_1$, so erhält man die Arbeit für den Fall, dafs keine Expansion angewendet wird :

$$W' = \frac{m_1r_1\,(p_1 - p_0)}{AT_1\left(\frac{dp}{dT}\right)_1}. \qquad (17)$$

Es ist m_1 die Verdampfungsmenge, ferner r_1 eine bekannte Function der Temperatur, p_1 und p_0 können unmittelbar an Manometern beobachtet werden, A ist eine bekannte Constante. Für den Werth des Differentialquotienten $\frac{dp}{dT}$ und des Productes $T\frac{dp}{dT}$ hat Clausius am Schlusse seiner Abhandlung eine Tafel gegeben, welche sich von Grad zu Grad zwischen den Grenzen $+ 40^0$ C. und $+ 200^0$ C. erstreckt. Die Werthe $\frac{dp}{dT}$ sind näherungsweise so gefunden, dafs die Differenz der Werthe von p für $t + 1$ und $t - 1$ durch 2 dividirt ist.

Die Expansion so weit zu treiben, dafs der Dampf von der Temperatur des Kessels bis zu der des Condensators sich abkühlt, ist zwar practisch nicht ausführbar; es bildet aber die Annahme solcher Expansion, wobei $T_2 = T_0$ zu setzen ist, theoretisch einen Grenzfall, für welchen sich, unter Benutzung von (16) ergiebt :

$$W' = \frac{1}{A}\left\{m_1r_1 \frac{T_1 - T_0}{T_1} + Mc\left(T_1 - T_0 + T_0 \log \frac{T_0}{T_1}\right)\right\} \qquad (XI)$$

Man kann diese Gleichung auf folgende Gestalt bringen:

$$W' = \frac{T_1 - T_0}{T_1A}\left\{m_1r_1 + Mc\,(T_1 - T_0)\left(\frac{1}{1.2} + \frac{T_1 - T_0}{T_1 . 2 . 3} + \frac{(T_1 - T_0)^2}{T_1^2 . 3 . 4} + ..\right)\right\} \quad (18)$$

Mechanische Leistung der Dämpfe.

Nun ist $m_1 r_1 + Mc(T_1 - T_0) = Q_1$ die ganze während eines Kreisprocesses von dem vermittelnden Stoffe (dem Wasser) aufgenommene Wärmemenge, der Theil $m_1 r_1$ diejenige Wärme, welche verbraucht wird, um die Wassermasse m_1 bei der Temperatur T_1 in Dampf zu verwandeln, der Theil $Mc(T_1 - T_0)$, die erforderliche Wärme, um die aus dem Condensator mit der Temperatur T_0 anlangende Wassermasse M auf die Temperatur T_1 des Kessels zu erwärmen. Der erstere Wärmeantheil ist, da m_1 wenig kleiner ist, als M_1 bei Weitem der bedeutendste. Der Factor von $Mc(T_1 - T_0)$ in der Gleichung (18) variirt für die Temperaturgrenzen $T_0 = T_1$ und $T_0 = 0$ zwischen $\frac{1}{2}$ und 1. Daher kann man sagen, dafs der Ausdruck für W' in Gleichung (18) etwas kleiner als

$$\frac{Q_1}{A} \cdot \frac{T_1 - T_0}{T_1}$$

ist.

In dem Falle, für welchen die Gleichung (XI), mithin auch die Gleichung (18) gilt, ist der Kreisprocefs in allen seinen Theilen umkehrbar, es kommen in demselben keine uncompensirten Verwandlungen vor. Es ist daher, unter Voraussetzung einer Expansion bis zur Temperatur des Condensators und wenn die Temperaturen, bei welchen der die Wirkung der Wärme vermittelnde Stoff die von der Wärmequelle gelieferte Wärmemenge aufnimmt, oder Wärme nach Aufsen abgiebt, *als im Voraus gegeben* betrachtet werden, die Dampfmaschine als eine *vollkommene* Maschine anzusehen.

Anders verhält es sich, wenn jene Temperaturen nicht als im Voraus gegeben, sondern als ein veränderliches Element betrachtet werden. Weil die Flüssigkeit während ihrer Erwärmung und Verdampfung eine weit niedrigere Temperatur hat, als das Feuer, also die Wärme von einer höheren zu einer niedrigeren Temperatur übergehen mufs, ist eine in N (Gleichung II) nicht einbegriffene uncompensirte Verwandlung und damit ein beträchtlicher Verlust in der Nutz-

Mechanische Leistung der Dämpfe.

barmachung der Wärme verbunden. Könnte dieselbe Wärmemenge Q_1 dem veränderlichen Körper bei der Temperatur T' des Feuers mitgetheilt werden, so wäre das Maximum der zu gewinnenden Arbeit:

$$\frac{Q_1}{A} \cdot \frac{T' - T_0}{T'}.$$

Ist die Temperatur des Condensators $T_0 = 273 + 50^0$, diejenige des Kessels $T_1 = 273 + t_1$, so ergeben sich folgende Verhältnisse der Arbeitsmaxima:

t_1	110°	150°	180°
$\frac{T_1 - T_0}{T_1}$	0,157	0,236	0,287

Die beiden ersten Temperaturen entsprechen etwa den Niederdruckmaschinen und den gewöhnlichen Hochdruckmaschinen, die letzte Temperatur giebt etwa die Grenze der bis jetzt bei Dampfmaschinen überhaupt angewendeten Temperaturen. Für die Temperatur T' des Feuers, wenn diese nur zu 273 + 1000 angenommen wird, erhält man den obigen Bruchcoëfficienten = 0,746.

Ueberhaupt ergiebt sich, dafs man, um aus den Wärmemaschinen den gröfsten Nutzeffect zu erzielen, darauf Bedacht nehmen mufs, das Temperaturintervall $T_1 - T_0$ möglichst zn erweitern. Calorische Luftmaschinen können nur dann einen wesentlichen Vortheil vor den Dampfmaschinen bieten, wenn man sie bei bedeutend höheren Temperaturen arbeiten lassen kann. Mehr practischen Erfolg vermuthet Clausius von der Anwendung überhitzten Dampfes. Auch die Verbindung einer flüchtigeren Flüssigkeit mit dem Wasser, sowie andererseits einer noch weniger flüchtigen, zum Betrieb der nämlichen Maschine, hat den Zweck, die Wärme in einem weiteren Umfang der Temperaturskale in Dienst zu nehmen.

Auf den zweiten Theil der Arbeit von Clausius, worin die neue Theorie der Dampfmaschine mit der älteren von Pambour vielfach verglichen und aufserdem in der Entwickelung der Formeln auf den schädlichen Raum und

den Unterschied der Dampfspannung im Kessel und Cylinder einerseits, sowie im Cylinder und Condensator andererseits Rücksicht genommen wird, können wir hier, wie schon bemerkt, nicht näher eingehen.

Bezüglich einer zwischen Clausius (1) und Joule (2) aus Veranlassung der vorstehenden Arbeit entstandenen Discussion verweisen wir auf die betreffenden Stellen selbst.

Luftexpansionsmaschine.

Es ist die Beschreibung (3) einer neuen Luftexpansionsmaschine von Ericsson mitgetheilt worden. Das Wesentliche der neuen Erfindung besteht darin, dafs der Regenerator und der Heizer, oder beide, mittelst der combinirten Bewegungen zweier innerhalb der Arbeitscylinder befindlicher Kolben, ohne Anwendung einer besonderen Speisungspumpe, bei jedem Hub der Maschine mit frischer comprimirter Luft versehen werden. Dies geschieht unter Gleichgewicht des Druckes, so dafs der Speisungskolben während der Füllung des Regenerators oder Heizers von jedem Widerstande befreit ist. Zugleich versieht einer dieser Kolben den Dienst des Arbeitskolbens, indem er die volle Kraft auf die Maschine ausübt, ohne durch irgend einen nicht balancirten Druck gegen den Speisekolben eine Verzögerung zu erleiden. Die nähere Beschreibung der Einrichtung der neuen Maschine würde ohne beigegebene Figur unverständlich sein.

Specifische Wärme.

Regnault (4) hat die specifische Wärme einiger Substanzen, namentlich unzerlegbarer, bestimmt und im Zusammenhang hiermit auch andere physikalischen Eigenschaften derselben untersucht. Bekanntlich ist er der Ansicht, das Dulong-Petit'sche Gesetz sei als ein annäherndes ganz allgemein aufrecht zu halten; bei allen festen chemischen Elementen seien die specifischen Wärmen

(1) Phil. Mag. [4] XII, 463. — (2) Phil. Mag. [4] XII, 385. — (3) Dingl. pol. J. CXL, 259, aus Mechanic's Magazine, 1856, Nr. 1691. — (4) Ann. ch. phys. [3] XLVI, 257; Pogg. Ann. XCVIII, 396; Phil. Mag. [4] XII, 489; im Ausz. Arch. ph. nat. XXXI, 316; Cimento III, 442.

Specifische Wärme.

(wenn so weit unter dem Schmelzpunkt bestimmt, dafs die bei dem Erweichen vor dem Schmelzen gebunden werdende Wärme keinen merklichen Einflufs auf die Bestimmung ausüben kann) nahezu den Atomgewichten umgekehrt proportional. Er nahm deshalb in einzelnen Fällen das Atomgewicht anders an, als es die chemischen Betrachtungen ergeben, und zwar so, dafs das Product aus dem Atomgewicht (dieses auf O = 8 bezogen) in die specifische Wärme des festen Elements sich stets = 2,9 bis 3,3 ergebe; wie das Atomgewicht des Silbers, nahm er auch das der Alkalimetalle nur halb so grofs an, als es aus den Aequivalentgewichtsverhältnissen dieser Metalle im Vergleich zu andern folgt, und die Formeln der Oxyde schreibt er Ag_2O, K_2O, Na_2O. — Die neueren Untersuchungen Regnault's sollen neue Stützen für die Richtigkeit dieser Betrachtungsweise bieten und überhaupt die Kenntnifs der spec. Wärme der unzerlegbaren Körper vervollständigen. Nach der von ihm schon früher angewendeten Mengungsmethode bestimmte Regnault (wir theilen hier nur die Mittelzahlen der Resultate mit) die spec. Wärme des von Fremy dargestellten *Osmiums* = 0,03063 (Product der spec. Wärme in das Atomgewicht : 99,6 . 0,03063 = 3,05); des von den Platinfabrikanten Desmoutis und Chapuis dargestellten *Rhodiums* = 0,05408 (Product : 52,2.0,05408 = 2,8); des von denselben bereiteten *Iridiums* = 0,0363 (Product : 99 . 0,0363 = 3,6; Regnault vermuthet, das untersuchte Metall möge mit Rhodium oder Ruthenium verunreinigt gewesen sein); des *Aluminiums* (nach Versuchen mit Metall, das nur 2 pC. Eisen als Verunreinigung enthielt, welche in Rechnung gezogen wurden) 0,2143 (Product : 13,7 . 0,2143 = 2,94); des von Johnson und Matthei in London dargestellten (noch Kohlenstoff in Verbindung enthaltenden) *Kobalts* = 0,1070 (Product : 29,5 . 0,1070 = 3,15); des von denselben dargestellten (noch mehr Kohlenstoff in Verbindung enthaltenden) *Nickels* = 0,1110 (Product : 29,6 . 0,1110 = 3,29); alle diese Bestimmungen

Specifische Wärme.

der spec. Wärme gelten für Temperaturen zwischen 98° und mittlerer Temperatur. — Mittelst eines mit Steinöl gefüllten Calorimeters, dessen Wasserwerth er durch Eintauchen von erwärmtem oder stark abgekühltem Blei und Bestimmung der dabei eintretenden Temperaturveränderung ermittelte, bestimmte Regnault die spec. Wärme des *Natriums* (1) zwischen — 34 und + 7° = 0,2934; das Product dieser Zahl in das für das Natrium gewöhnlich angenommene Atomgewicht 23 ist = 6,65, und Regnault sieht darin einen neuen Beweis für die oben erwähnte Annahme, das Atomgewicht des Natriums müsse halbirt werden (= 11,5 gesetzt, so dafs sich das Product aus dem Atomgewicht in die spec. Wärme = 3,32 ergiebt) und die Formel des Natrons sei Na_2O zu schreiben. Die spec. Wärme des *Chlorlithiums* bestimmte Regnault durch Ermittelung der Temperaturerhöhungen, welche bekannte Mengen Chlornatrium (dessen spec. Wärme er früher = 0,2140 gefunden) und Chlorlithium nach vorgängigem Erwärmen und Eintauchen in das Steinölcalorimeter hervorbrachten, und er fand sie auf diese Art, zwischen 97 und 13°, = 0,2821; letztere Zahl giebt mit dem Atomgewicht des Chlorlithiums 42,45 das Product 11,98, annähernd dasselbe wie das für

(1) Regnault fand, dafs ein aus Natrium unter Steinöl gegossener Cylinder sich gut wiegen und vor Einwirkung der Luft schützen läfst, wenn man ihn nach dem Abtrocknen sofort in Zinnfolie von bekanntem Gewicht einhüllt. Die Temperatur, bei welcher geschmolzenes Natrium krystallinisch erstarrt, fand er = 97°,6. Bei ruhigem Abkühlen von geschmolzenem Kalium wird dieses allmälig fest, ohne dafs ein eingesenktes Thermometer bei irgend einer Temperatur stationär wird; doch geht die Erkaltung unterhalb 55° langsamer vor sich, als über dieser Temperatur. Bei dem Umrühren von geschmolzenem und abkühlendem Kalium mittelst eines Thermometers bleibt dieses während einiger Secunden bei 55°,4 stationär, doch hat das Metall noch mehrere Grade unterhalb dieser Temperatur teigige Consistenz. Geschmolzener Schwefel zeigt bei dem Krystallisiren längere Zeit 113°,6 constant; geschmolzenes Jod bei dem Krystallisiren gleichfalls längere Zeit constant dieselbe Temperatur 113°,6.

Specifische Wärme.

Chlornatrium (12,5) und Chlorkalium (12,9) gefundene, aber stark abweichend von dem für Chlorcalcium (9,2) und Chlorbaryum (9,3) gefundenen; Regnault ist hiernach der Ansicht, das Lithium gehöre auch in Beziehung auf die spec. Wärme mit den Alkalimetallen, und nicht mit den Erdmetallen, in Eine Gruppe, und für es, wie für Kalium und für Natrium, sei das Atomgewicht nur halb so grofs als das chemische Aequivalentgewicht zu setzen. — Für *Tellur*, welches nach Löwe's Verfahren (1) dargestellt und durch Destillation im Wasserstoffstrom gereinigt war, fand Regnault die spec. Wärme, zwischen 98 und 18°, = 0,0474 (Product : 64,2 . 0,0474 = 3,04). — Bezüglich des *Selens* hat Regnault die Untersuchungen von Berzelius, Hittorf (2) und Mitscherlich (3) über die verschiedenen Modificationen dieses Körpers und die Wärmewirkung bei dem Uebergang aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand bestätigt und erweitert. Er erhielt das Selen, wenn er es nach vollständigem Schmelzen erstarren liefs, nur in dem amorphen Zustand, in welchem es Glasglanz und muscheligen Bruch zeigt, schwarz aussieht, in dünnen Schichten rothes Licht durchläfst und ein graues Pulver giebt. Nach Regnault's Versuchen bleibt das amorphe Selen auch bei stundenlangem Erhitzen auf 90° unverändert, aber bei dem Erhitzen auf 96 bis 97° geht es rasch und unter beträchtlicher Wärmeentwickelung in krystallinisches Selen über, welches Metallglanz und körnigen Bruch zeigt, bläulichgrau aussieht, unter dem Hammer etwas, wenn auch nur wenig, dehnbar ist, und die Wärme besser leitet, als das amorphe Selen. Regnault fand auch, was Hittorf schon früher angegeben, dafs das aus einer Lösung von seleniger Säure durch schweflige Säure gefällte Selen amorph ist und bei dem Erwärmen unter Temperaturerhöhung in krystallinisches übergeht. Die spec. Wärme des krystallinischen

(1) Jahresber. f. 1853, 363. — (2) Jahresber. f. 1851, 318. — (3) Jahresber. f. 1855, 314.

Specifische Wärme.

Selens fand Regnault zwischen 98 und 20° im Mittel von 4 Versuchen = 0,0762 (Product : 39,5 . 0,0762 = 3,01), beträchtlich kleiner als die des amorphen, welche er zwischen 87 und 19° = 0,1036, zwischen 77 und 18° = 0,1026 fand. Aber bei niedrigeren Temperaturen ist die spec. Wärme des amorphen Selens der des krystallinischen gleich; die des amorphen wurde bei — 27 bis + 8° = 0,0746, bei — 21 bis + 7 = 0,0748, die des krystallinischen bei — 20 bis + 7° = 0,0732, bei — 16 bis + 7° = 0,0757 gefunden. Regnault konnte für das Selen keinen bestimmten Schmelz- oder Erstarrungspunkt beobachten (1); dasselbe wurde bei dem Erwärmen allmälig zunehmend weich und erst über 250° vollständig flüssig, und bei dem Erkalten und Erstarren der geschmolzenen Masse zeigte ein eintauchendes Thermometer niemals einen Stillstand, sondern stetiges Sinken von 260 bis zu 40°. Regnault hat endlich noch auf mehrfache Weise die Menge Wärme genauer zu bestimmen gesucht, welche bei dem Uebergang des Selens aus der amorphen in die krystallinische Modification frei wird; wir können hier nur das Endresultat anführen, dafs diese Wärmemenge hinreiche, die Temperatur des Selens um mehr als 200° zu erhöhen.

Berthelot (2) führt einige Beispiele an, welche es ihm wahrscheinlich machen, dafs die spec. Wärme von 1 Aeq. (das Product der spec. Wärme in das Aequivalentgewicht) einer flüssigen Verbindung $= A + B - x\,C$ sei, wenn die spec. Wärmen der Aequivalentmengen der flüssigen Substanzen, aus welchen sich die Verbindung unter Ausscheidung von x HO zusammensetzt, $= A$ und B sind, und C die spec. Wärme von 1 Aeq. Wasser HO bedeutet. So ist die spec. Wärme von $C_4H_6O_2$ = 46 Th. Alkohol = 28,3, die von HO = 9 Th. Wasser = 9, die von C_4H_5O

(1) Vgl. Hittorf's Angaben im Jahresber. f. 1851, 319, welcher übrigens fand, dafs das krystallinische Selen, ohne vorher zu erweichen, bei 217° schmilzt. — (2) Ann. ch. phys. [3] XLVIII, 340.

= 37 Th. Aether = 19,1, sehr nahe = 28,3 — 9; so die von $C_4H_6O_2$ = 46 Th. Alkohol = 28,3, die von $C_4H_4O_4$ = 60 Th. Essigsäure = 30,5, die von 2 HO = 18 Th. Wasser = 18, die von $C_8H_8O_4$ = 88 Th. essigs. Aethyl = 41,7, sehr nahe = 28,3 + 30,5 — 18. Die hier gegebenen Zahlen sind nach Bestimmungen der spec. Wärmen von Andrews und von Kopp berechnet; Berthelot erkennt an, dafs der von ihm aufgestellte Satz, bei den Differenzen der Resultate der verschiedenen Beobachter für die spec. Wärme solcher Flüssigkeiten und die starke Aenderung dieser Eigenschaft mit der Temperatur, noch unsicher ist.

Thermometrie.

Wenn zwischen zwei Thermometerröhren von ungleicher Weite (deren Querdurchschnitt sich z. B. wie 1 zu 4 verhält) eine Kugel geblasen und der Apparat wie ein gewöhnliches Thermometer mit Quecksilber gefüllt ist, so bewegt sich bei Temperaturerhöhung nur das Quecksilberende in der weiteren Röhre und bei Temperaturerniedrigung nur das Quecksilber in der engeren Röhre (vorausgesetzt, dafs beide eng genug sind, dafs sich nicht bei constanter Temperatur das Quecksilber aus der engeren Röhre ganz in die Kugel ziehe). B. Stewart (1) glaubt, dafs ein so eingerichtetes Thermometer sich mit Nutzen anwenden lasse, die von einem Gegenstand durch Strahlung dem Thermometer mitgetheilte Wärme zu messen, indem man oft wiederholt die Bestrahlung vor sich gehen lasse und wieder unterbreche, und so den Effect einer einmaligen Bestrahlung vervielfacht erhalte.

Ausdehnung.

Prinsep (2) hatte bereits 1829 angegeben, dafs das Gufseisen bei dem Erhitzen bis über die Rothgluth hinaus ein bleibend gröfseres Volum annimmt, diese bleibende Vergröfserung aber bei wiederholtem Glühen immer kleiner ist. Brix (3) u. a. hatte diese Angaben bestätigt. Ge-

(1) Aus dem Athenaeum vom 23. August 1856 in Arch. ph. nat. XXXIII, 60. — (2) Edinburgh Journal of Science. — (3) Jahresber. f. 1854, 54.

nauere Bestimmung dieser bleibenden Vergröfserung, welche das Gufseisen durch Glühen erfährt, haben nun A. Erman und P. Herter (1) ausgeführt. Die Volumvergröfserung ermittelten sie durch Messung der Längendimension gufseiserner Cylinder vor und nach dem Glühen mittelst eines Comparators, und auch durch genaue Bestimmung der spec. Gewichte vor und nach dem Glühen; um Oxydation und allzurasches oder ungleichförmiges Erkalten zu verhüten, war das Gufseisen bei dem Glühen vollständig von geglühtem Magnesiapulver umgeben in eine eiserne Büchse gepackt, die ihrerseits in einen eisernen Kasten gestellt war und in diesem in einem Windofen gegen 2 Stunden lang erhitzt wurde. Zur Bestimmung der Temperatur wurde das schon früher wiederholt versuchte Verfahren in Anwendung gebracht, eine Kugel (2) mit enger Röhre in den Heizraum zu bringen und aus der Ausdehnung der darin enthaltenen Luft auf den erreichten Temperaturgrad zu schliefsen; bei Erman's und Herter's Versuchen wurde auf die Ausdehnung der Luft aus der Menge des in die Kugel eintretenden Wassers geschlossen, nachdem diese bei der zu messenden Temperatur verschlossen und dann unter Wasser geöffnet wurde; bezüglich des Genaueren, wie diese Versuche angestellt wurden, der Einzelnheiten der Correctionen, welche für diese Temperaturbestimmungen berücksichtigt wurden, und der Berechnungen müssen wir auf die Abhandlung verweisen. — Die bleibende Ausdehnung des Gufseisens wurde kleiner gefunden, als frühere Beobachter angegeben hatten; die lineare Ausdehnung zweier gufseiserner Cylinder und eines Stücks Spiegeleisen (die Länge des Eisens vor dem ersten Glühen = 1 gesetzt) ergab sich :

Ausdehnung.

(1) Pogg. Ann. XCVII, 489. — (2) Bei dem ersten Versuch war diese Kugel von Kupfer, bei dem zweiten schmolz dieselbe; bei dem dritten Versuch wurde eine Kugel von Platin angewendet.

Ausdehnung.

	gefunden durch		wahrscheinlichster Werth
	Messung	Wägung	
Cylinder I durch die 1. Glühung bei 901°	0,004967		0,004967
" " " " 2. " " 960 ?	0,001977	0,002466	0,002118
" " " " 3. " " 800	0,001179	0,001867	0,001393
durch die 3 Glühungen	0,008123	0,009300	0,008478
Cylinder II durch die 1. Glühung bei 960° ?	0,008128	0,008108	0,008121
" " " " 2. " " 800	0,001537	0,001655	0,001573
durch die 2 Glühungen	0,009665	0,009763	0,009694
Spiegeleisen durch die 1. Glühung bei 960° ?		0,000795	
" " " 2. " " 800		0,000319	
durch die 2 Glühungen		0,001114	

Unter der Voraussetzung, dafs die bleibende Ausdehnung bei wiederholten Glühungen sich immer in demselben Verhältnifs kleiner ergebe, finden Erman und Herter für die zwei untersuchten Cylinder von grauem Gufseisen, dafs die Grenze für die ganze bleibende lineare Ausdehnung bei ihnen 0,01 betrage; viel kleiner ist die bleibende Ausdehnung des Spiegeleisens. Sie vermuthen, dafs die Eigenschaft der bleibenden Ausdehnung von dem Kohlenstoffgehalt des Eisens in der Art abhänge, dafs sie mit dem Gehalt an Graphit wachse, mit dem Gehalt an chemisch gebundenem Kohlenstoff aber abnehme.

G. Hagen (1) hat Untersuchungen über die Ausdehnung des Wassers und im Zusammenhang damit über die des Glases veröffentlicht. Wir müssen bezüglich der Einzelnheiten der Verfahrungsweisen, der Berichtigung der angewendeten Thermometer u. s. w. auf die Abhandlung selbst verweisen, und können hier nur die Methoden im Allgemeinen und die hauptsächlichsten Resultate angeben. — Die lineare Ausdehnung des Glases bestimmte Hagen direct an hohlen Glasröhren von etwa 5 Fufs Länge, welche

(1) Abhandlungen d. k. Acad. d. Wissensch. zu Berlin, 1855; mathematische Abhandlungen, 1.

Ausdehnung.

in horizontaler Lage am einen Ende befestigt, am anderen über eine Rolle gelegt waren. Die Erwärmung derselben auf verschiedene Temperaturen geschah, indem Wasser von verschiedenen Wärmegraden sie durchströmte; die Temperatur der Röhre bei jedem Versuch wurde aus der des sie durchfliefsenden Wassers entnommen, und letztere an einem im Innern der Röhre, und zwar in ihrer Mitte befindlichen Thermometer abgelesen. Nahe an den beiden Enden der Röhre waren feine Drähte angehängt und durch Gewichte, welche zur Vermeidung von Schwankungen in Wasser tauchten, senkrecht gespannt. Die Veränderungen der Länge der Röhre wurden an den Drähten dieser Lothe, vor deren jedem ein Mikrometer aufgestellt war, gemessen. Eine Glasröhre von 6½''' Durchmesser im Lichten und 1¼''' Wandstärke ergab hierbei, nach Versuchen zwischen 1°,6 und 81°,0, den Coëfficienten der linearen Ausdehnung für 1° = 0,000009230; eine Röhre von 2½''' Durchmesser im Lichten und ⅓''' Wandstärke ergab, nach Versuchen zwischen 1°,9 und 90°,6, diesen Coëfficienten = 0,000008766 (es ist nicht angegeben, aus welcher Glassorte diese Röhren bestanden). Die Zunahme der Länge zeigte sich bei beiden Röhren, innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler, der Zunahme der Temperatur proportional. — Die Ausdehnung des Wassers wurde, unter Anbringung aller nöthigen Correctionen, aus den Gewichtsverlusten abgeleitet, welche eine in destillirtem Wasser von verschiedenen Temperaturen schwebende, aus der ersten Glasröhre geblasene und bis eben zum Untersinken in Wasser mit Schrot belastete Glaskugel ergab. Durch die Berechnung der Beobachtungen für 0 bis 8° nach einer empirisch gewählten und als sich gut anschliefsend befundenen Interpolationsformel fand Hagen die Temperatur des Maximums der Dichtigkeit des Wassers = 3°,87; die Versuchsresultate für 0 bis 95° fafste er in einer andern, gleichfalls empirisch als zweck-

Ausdehnung. mäſsig erkannten Formel zusammen (1); und aus den nach dieser Formel berechneten Werthen leitete er die Ausdehnung und die Dichtigkeit des Wassers zwischen 0 und 100° von Grad zu Grad ab. Wir geben hier auszugsweise die Volume für 5 zu 5° (das bei 3°,87 ist = 1 gesetzt):

0°	1,0001267	35°	1,005872	70°	1,022675
5	1,0000097	40	1,007711	75	1,025734
10	1,0002690	45	1,009756	80	1,028932
15	1,0008494	50	1,011994	85	1,032261
20	1,0017212	55	1,014415	90	1,035715
25	1,0028609	60	1,017009	95	1,039287
30	1,0042501	65	1,019764	100	1,042969.

Die Ausdehnung des Wassers zwischen 0 und 100° ist hiernach = 0,042839, welchem Resultat unter den neueren Untersuchungen über diesen Gegenstand das von Kopp (2) gefundene (0,042986) am nächsten kommt, weniger das aus Pierre's Versuchen sich ableitende (3) (0,043649).

H. Kopp (4) hat, im Anschluſs an seine früheren Untersuchungen (5), das specifische Gewicht, die Ausdehnung durch die Wärme und den Siedepunkt mehrerer Flüssigkeiten untersucht. In dem Folgenden geben wir, wie früher, die spec. Gewichte, wie sie sich für die Versuchstemperaturen ergaben und nach den für die Ausdehnung gefundenen Resultaten auf 0° reducirt, jedesmal auf Wasser von derselben Temperatur als Einheit bezogen; die Siedepunkte, wie sie für den angegebenen Barometerstand (meistens, wenn die Thermometerkugel sich im Dampf

(1) Sie hat die Form

$$y - c = r^2 . \tau^2 - 2rs . \tau^{2,6} + s . \tau^{3,2}$$

wo y der Gewichtsverlust bei 3°,87, c der Gewichtsverlust bei t°, τ = t — 3,87 ist, und r und s aus den Versuchen abzuleitende Constanten bedeuten. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 66; vgl. Jahresber. f. 1851, 53. — (3) Jahresber. f. 1852, 51. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCVIII, 367; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 609. — (5) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 65; f. 1855, 33.

der siedenden Flüssigkeit befand) gefunden wurden; die aus den Ausdehnungsversuchen (welche innerhalb der in den Klammern angegebenen Temperaturen angestellt waren) abgeleiteten Formeln, die das wahre Volum der Flüssigkeit bei t^0 ausdrücken, das bei $0^0 = 1$ gesetzt.

Ausdehnung.

Salpeters. Aethyl $C_4H_5NO_6$. Spec. Gew. 1,1123 bei 15°,5 oder 1,1322 bei 0°. Siedep. 86°,3 bei 728,4mm.

$$V = 1 + 0{,}0011290\, t + 0{,}0000047915\, t^2 - 0{,}000000018418\, t^3 \quad (8^0{,}9 \text{ bis } 71^0{,}6)$$

Nitrobenzol $C_{12}H_5NO_4$. Spec. Gew. 1,1866 bei 14°,4, oder 1,2002 bei 0°. Siedep. 219 bis 220° bei 729,4mm.

$$V = 1 + 0{,}0008263\, t + 0{,}00000052249\, t^2 + 0{,}0000000013779\, t^3 \quad (14^0{,}4 \text{ bis } 163{,}7)$$

Anilin $C_{12}H_7N$. Spec. Gew. 1,0251 bei 13°,7 oder 1,0361 bei 0°. Siedep. 184°,8 bei 737,2mm.

$$V = 1 + 0{,}0008173\, t + 0{,}00000091910\, t^2 + 0{,}0000000062784\, t^3 \quad (6^0{,}8 \text{ bis } 153{,}7)$$

Cyanmethyl (Acetonitril) C_4H_3N. Spec. Gew. 1,8191 bei 16°,0, oder 0,8347 bei 0°. Siedep. 70°,9 bis 72°,1.

$$V = 1 + 0{,}0012118\, t + 0{,}0000017780\, t^2 + 0{,}000000015822\, t^3 \quad (5^0{,}7 \text{ bis } 66^0{,}1)$$

Cyanphenyl (Benzonitril) $C_{14}H_5N$. Spec. Gew. 1,0084 bei 16°,8, oder 1,0230 bei 0°. Siedep. 190°,6 bei 733,4mm.

$$V = 1 + 0{,}0009338\, t - 0{,}00000080722\, t^2 + 0{,}0000000057960\, t^3 \quad (10^0{,}1 \text{ bis } 169^0{,}0)$$

Senföl (Schwefelcyanallyl) $C_8H_5NS_2$. Spec. Gew. 1,0173 bei 10°,1, oder 1,0282 bei 0°. Siedep. 150°,7 bei 728,9mm.

$$V = 1 + 0{,}0010718\, t + 0{,}000000032701\, t^2 + 0{,}0000000073569\, t^3 \quad (10^0{,}1 \text{ bis } 130^0{,}9).$$

Die folgende Tabelle giebt die Volume dieser Flüssigkeiten von 10 zu 10°, das Volum bei 0° = 10000 gesetzt:

Ausdehnung.

°C.	Anilin $C_{12}H_7N$	Salpeters. Aethyl $C_4H_5NO_6$	Nitrobenzol $C_{12}H_5NO_4$	Cyanmethyl (Acetonitril) C_4H_3N	Cyanphenyl (Benzonitril) $C_{14}H_5N$	Senföl $C_8H_5NS_2$	°C.
0	10000	10000	10000	10000	10000	10000	0
10	10088	10117	10084	10122	10098	10107	10
20	10167	10244	10168	10250	10186	10215	20
30	10253	10377	10253	10384	10279	10324	30
40	10342	10517	10340	10523	10373	10434	40
50	10433	10661	10428	10669	10467	10546	50
60	10525	10810	10518	10824	10562	10660	60
70	10619	10962	10609	10988	10659	10777	70
80	10716	11116	10701	11161	10757	10897	80
90	10815	11270	10796	—	10857	11021	90
100	10915	—	10892	—	10961	11148	100
110	11018	—	10990	—	11067	11280	110
120	11124	—	11090	—	11177	11418	120
130	11231	—	11192	—	11289	11561	130
140	11341	—	11297	—	11406	11708	140
150	11454	—	11404	—	11528	11862	150
160	11569	—	11512	—	11652	—	160
170	11686	—	11623	—	11783	—	170
180	11806	—	11736	—	11919	—	180
190	11928	—	11853	—	12061	—	190
200	—	—	11972	—	12209	—	200
210	—	—	12093	—	—	—	210
220	—	—	12218	—	—	—	220

Sieden.

Zur Demonstration, dafs im luftverdünnten Raume eine Flüssigkeit auch noch nach dem Erkalten unter die Temperatur, bei welcher ihr Siedepunkt unter dem gewöhnlichen Luftdruck liegt, zu sieden fortfährt, eignet sich nach R. Böttger (1) vorzugsweise eine concentrirte wässerige Lösung von schwefels. Natron. Wird diese in einem von ihr zu $^3/_4$ angefüllten Glaskolben während einiger Minuten in heftigem Sieden erhalten und der Kolben nach dem Austreiben der Luft rasch dicht verschlossen, so sieht man die Flüssigkeit dann während des Erkaltens noch lange Zeit (so lange die Salzlösung heifser ist als die den leeren Raum umschliefsende Glaswandung) sieden.

(1) Jahresber. d. phys. Vereins zu Frankfurt a. M. 1854-1855, 25; Pogg. Ann. XCVIII, 512; J. pr. Chem. LXVIII, 366.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Siedepunkt.

Es sind in den vorhergehenden Jahresberichten, und namentlich in dem Bericht f. 1855, S. 47 ff., Untersuchungen besprochen worden, aus welchen hervorging, dafs Verbindungen, deren Formeln gleiche Differenzen zeigen, häufig auch gleiche Differenzen in den Siedepunkten ergeben, oder dafs die Siedepunktsdifferenzen den Differenzen der Formeln proportional sind. Auch Berthelot (1) hat hierfür eine Anzahl Beweise zusammengestellt, welche theils specielle Fälle der von H. Kopp (2) hervorgehobenen allgemeineren Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Siedepunkt sind, theils Verbindungen betreffen, die von Kopp nicht berücksichtigt wurden. Die meisten der von Berthelot zusammengestellten Beispiele, welche hier wieder zu geben der Raum nicht gestattet, sind specielle Fälle der oben genannten allgemeineren Regelmäfsigkeit; häufig giebt sich nur eine Annäherung an diese kund, da die verglichenen Verbindungen oft solchen homologen Reihen angehören, in welchen die Siedepunktsdifferenzen, die derselben Zusammensetzungsdifferenz entsprechen, nicht gleich grofs sind. Berthelot vergleicht auch eine Anzahl Siedepunktsbeobachtungen zur Erläuterung des von Schröder aufgestellten Satzes, dafs eine Verbindung, welche aus einer anderen durch Austreten von x H_2O_2 entsteht, häufig einen um etwa x . 110° bis x . 120° niedrigeren Siedepunkt habe; und zur Erläuterung des Satzes, dafs eine durch Vereinigung zweier Substanzen von den Siedepunkten A und B unter Elimination von x H_2O_2 entstehende Verbindung oft bei $A + B$ — x . 120° siede. Wir müssen bezüglich der Einzelnheiten auf die Abhandlung selbst verweisen.

H. Kopp (3) hat eine Zusammenstellung der Siede-

(1) Ann. ch. phys. [3] XLVIII, 323. — (2) Jahresber. f. 1855, 47 ff. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCVIII, 265; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 565; J. pr. Chem. LXVIII, 444; Ann. ch. phys. [3] XLVII, 166; Phil. Mag. [4] XII, 190.

punkte analoger Brom- und Chlorverbindungen gegeben; die von ihm früher (1) nach den damals vorliegenden Beobachtungen angenommene Regelmäfsigkeit, dafs der Vertretung von Cl_x durch Br_x allgemein eine Siedepunktserhöhung um x . 32° entspreche, findet sich durch die neueren Beobachtungen nicht bestätigt; sehr häufig ist die Siedepunktserhöhung eine geringere, wenn man die Formeln der Verbindungen stets so schreibt, dafs sie eine Condensation des Dampfes auf 4 Volume ausdrücken.

Latente Wärme der Dämpfe.

Legrand (2) ist der Ansicht, dafs die latente Wärme der Dämpfe seither aus den Versuchen unrichtig hergeleitet worden sei. Wenn t, m, c Temperatur, Gewicht und spec. Wärme des gesättigten Dampfes, t', t'', m', c' Anfangstemperatur, Endtemperatur, Gewicht und spec. Wärme des Kühlwassers bezeichnen, ferner x die nach Legrand, y die wie seither üblich berechnete latente Dampfwärme, so ergiebt sich die Vergleichung der Berechnungsweisen aus den Gleichungen:

$$mct + mx + m'c't' = (m + m') c't'' \qquad (1)$$
$$mc't + my + m'c't' = (m + m') c't'' \qquad (2)$$

Wie man leicht sieht, unterscheiden sich beide Berechnungsweisen dadurch, dafs Legrand von der erhaltenen Totalwärme diejenige Wärmemenge in Abzug bringt, welche der *Dampf* bei Abkühlung von t auf 0° abgeben müfste, während z. B. Regnault von der Totalwärme des bei t° gebildeten Wasserdampfes, also von $l = 606{,}5 + 0{,}305\,t$, die Wärmemenge in Abzug bringt, welche *Wasser* bei Abkühlung von t auf 0° abgiebt, also die Wärmemenge (3): $t + 0{,}00002\,t^2 + 0{,}0000003\,t^3$. Die Ansicht Legrand's beruht auf einer unrichtigen Abstraction; er erhält nach seiner Berechnungsart die von ihm sogenannte eigentliche Verdampfungswärme ungleich, je nach dem Punkt der Ther-

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 93. — (2) Compt. rend. XLII, 218; Instit. 1856, 60; Pogg. Ann. XCVIII, 349. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1850, 45.

mometerscale, von welchem aus er die Temperaturen zählt. Bei der Art, wie Regnault experimentirte, wurde in der That Wasser auf t^0 erhitzt und dann bei dieser Temperatur in Dampf verwandelt, und da der so gebildete Dampf bis zu seiner Verdichtung und Abkühlung im Condensator keinerlei äufsere Arbeit verrichtete, so mufste er dort die aufgenommene Wärme unverkürzt wieder abgeben. Hieraus, oder auch aus der Betrachtung, dafs der überströmende Dampf im Schlangenrohr bis auf einen geringen Rest sofort zu Wasser wird und als solches sich abkühlt, ergiebt sich die Richtigkeit der Berechnung der eigentlichen Verdampfungswärme durch Regnault, für welche die Gleichung sich wie folgt gestaltet :

Latente Wärme der Dämpfe.

$$my + mc' (t - t'') = m'c' (t'' - t'), \quad (3)$$

worin die linke Seite die abgegebene, die rechte Seite die von dem Condensator aufgenommene Wärme bezeichnet. Die Gleichung (3) fällt mit der Gleichung (2) zusammen.

Von Costa (1) ist eine Entwickelung über den Zusammenhang zwischen Dampfspannung und Temperatur gegeben worden, welche uns nicht hinlänglich verständlich ist, um darüber berichten zu können.

Temperatur eines Strahles hochgespannter Dämpfe.

W. Thomson und Joule (2) beschreiben einen Versuch, welcher zeigen soll, warum der aus einem Hochdruckkessel ausströmende Dampf trocken austritt und in Folge hiervon die Hand nicht verbrennt. Sie nehmen dabei Bezug auf die in diesen Berichten (3) ausführlicher mitgetheilte Discussion über denselben Gegenstand.

Hygrometrie.

W. Noble (4) hat für ein August'sches Psychrometer durch Vergleichung mit einem (nach Regnault verbesserten) Daniell'schen Hygrometer die Werthe des Factors f in der Formel $T = t - f(t - t')$, welche die Temperatur

(1) Compt. rend. XLIII, 90. — (2) Phil. Mag. [4] XII, 466. — (3) Jahresber. f. 1850, 51; f. 1851, 25 bis 27. — (4) Phil. Mag. [4] XI, 304; Instit. 1856, 270.

Hygrometrie. T des Thaupunktes durch die Temperaturen t und t' des trockenen und feuchten Thermometers ausdrückt, für das Temperaturintervall zwischen — 26°,7 bis + 10°,6 C. bestimmt und, wie diefs nach anderen Erfahrungen vorauszusehen war, abweichend von den auf andere Instrumente derselben Art anwendbaren Factoren gefunden. Der Factor f war an der unteren Grenze jenes Intervalles = 37,8, bei 0° gleich 3,5, bei + 10° gleich 2,3.

Von Sonklar (1) ist ein Hygrometer vorgeschlagen worden, auf dessen nähere Beschreibung wir um so mehr verzichten können, als dieses Instrument, an sich wenig Genauigkeit versprechend, in allem Wesentlichen mit einem schon vor längerer Zeit von Belli (2) angegebenen Hygrometer übereinstimmt.

Bläschenform des Wassers. Raillard (3) hat sich gegen die Hypothese der Bläschenform des Wassers, welches die Wolken bildet, ausgesprochen. Das Schweben der Wolken erkläre sich genügend aus dem grofsen Widerstand, welche bei der grofsen Vertheilung in äufserst feine solide Tröpfchen die sinkende Wassermasse durch die Luft erfahre. Die aufserordentliche Feinheit der Tröpfchen mache auch, wie Raillard in einer früheren Arbeit gezeigt habe, das Zustandekommen eines Regenbogens in Wolken oder Nebel unmöglich. Endlich sei sowohl die Bildung als die Fortdauer der Bläschenform mechanisch unerklärt.

Tessan (4) hat sich in ähnlicher Weise gegen die Annahme der Bläschenform des Dampfes ausgesprochen. Die Bildung der Bläschen erfordere eine kaum denkbare Regelmäfsigkeit im Zusammenwirken der feinen in der Luft zerstreuten Wassertheilchen; die schon gebildeten Bläschen müfsten in Folge des Zusammenfliefsens der die Wände bildenden Wassertheilchen am tiefsten Punkte des Bläs-

(1) Instit. 1856, 344. — (2) Ann. ch. phys. [3] XV, 506; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LX, 154. — (3) Compt. rend. XLIII, 906; Instit. 1856, 395. — (4) Instit. 1856, 169; Arch. ph. nat. XXXII, 216.

chens sehr rasch vergehen. Die Luft in einem Bläschen von nur 0,02 Millimeter Durchmesser müfste unter einem Drucke stehen, welcher sich zum äufseren Atmosphärendruck wie 7 : 6 verhielte. In Folge hiervon müfste die Luft rasch durch die Wasserwände transpiriren und das Bläschen mit beschleunigter Geschwindigkeit an Gröfse abnehmen.

Bläschenform des Wassers.

Es mag bei dieser Gelegenheit daran erinnert werden, dafs Clausius (1) die blaue Farbe des Himmels aus der Interferenz in den dünnen Wänden der Dampfbläschen abgeleitet und zugleich durch Rechnung nachgewiesen hat, dafs die Annahme solider Wassertröpfchen in der Atmosphäre nothwendig zu Erscheinungen führen müfste, welche unter keinen Umständen beobachtet worden sind.

Fournet (2) hat die Ansicht Saussure's näher ausgeführt, dafs das im Nebel und den Wolken in Bläschenform enthaltene Wasser eine gewisse Widerstandskraft gegen das Gefrieren besitze, so dafs es selbst bis zu — 14° flüssig bleiben könne. Insbesondere hat Fournet ein reiches und interessantes Beobachtungsmaterial beigebracht, einmal dafür, dafs die Dampfbläschen noch beträchtlich unter 0° flüssig blieben, sodann dafür, wie jene den Nebel bildenden Bläschen bei intensiver Kälte in höchst feine Eisflitter in Nadel- und Plättchenform übergehen und zu welchen Erscheinungen diese feinen Eistheilchen Veranlassung geben, entweder während sie noch in der Luft schweben, oder nachdem sie sich auf die Erdoberfläche und die darauf befindlichen erhabenen Gegenstände abgesetzt haben.

Fortpflanzung der Wärme.

Duhamel (3) hat mehrere Theoreme bewiesen, welche sich auf die Verbreitung der Wärme in einem System discreter materieller Punkte beziehen, welche in beliebiger Zahl und in beliebigen Abständen von einander vorhanden sind.

(1) Jahresber. f. 1849, 187. — (2) Ann. ch. phys. [3] XLVI, 208. — (3) Compt. rend. XLIII, 1.

Fortpflanzung der Wärme.

Diese Sätze haben um so mehr Interesse, als sie auf die natürlichen Körper anwendbar sind, deren Substanz gewöhnlich zur Vereinfachung der Rechnung continuirlich gedacht wird, eine Fiction, welche auf mathematische Entwicklungen von ganz anderer Form führt und es zweifelhaft macht, in welcher Ausdehnung die daraus abgeleiteten Resultate ohne Weiteres auf die natürlichen Körper Anwendung finden können. Leider gestattet der Plan dieser Berichte nicht, die elegante Arbeit Duhamel's hier ausführlicher wiederzugeben.

Bertrand (1) hat einer von Fourier als Bedingung des Temperaturgleichgewichts in einem homogenen Körper aufgestellten Gleichung, nämlich

$$\frac{d^2V}{dx^2} + \frac{d^2V}{dy^2} + \frac{d^2V}{dz^2} = 0,$$

worin V die Temperatur eines beliebigen Punktes bedeutet, noch eine weitere Auslegung gegeben. Jene Gleichung schliefst nach Bertrand den folgenden Satz ein : Für das Temperaturgleichgewicht eines Körpers ist es nöthig und hinreichend, dafs die Temperatur jedes beliebigen Punktes mittlere Temperatur einer mit willkürlichem Halbmesser um jenen Punkt beschriebenen Kugel ist.

Von Menabréa (2) ist eine Abhandlung erschienen unter dem Titel : Allgemeine Gesetze verschiedener Klassen von Erscheinungen, deren Analyse abhängig ist von linearen Gleichungen mit partiellen Differenzen, insbesondere der Erscheinungen der Schwingungsbewegung (3) und der Verbreitung der Wärme.

(1) Compt. rend. XLII, 347; Instit. 1856, 78. — (2) Mém. de l'Acad. des sciences de Turin [2] XVI. Die einleitende Inhaltsübersicht findet sich Instit. 1856, 464. — (3) Dieser Gegenstand ist von Menabréa in einer früheren Arbeit : Études sur la théorie des vibrations, speciell behandelt worden in Mém. de l'Acad. des sciences de Turin [2] XV.

Gesetze der Wärmeleitung.

Gouillaud (1), über dessen Untersuchungen über Wärmeleitung wir schon früher Mittheilung (2) machten, hat eine neue Arbeit über diesen Gegenstand publicirt. Er hat die Wärmeleitung in Metallen, welche in Stäben von verschiedener Länge und bei gleicher Substanz auch von verschiedener Dicke ausgearbeitet waren, untersucht, und zwar nach der älteren Methode, bei welcher die Continuität der Stäbe durch Vertiefungen unterbrochen war, welche in nach arithmetischer Reihe fortschreitenden Abständen vom erhitzten Ende angebracht und zur Aufnahme der Thermometergefäfse bestimmt waren. Die Methode und die Resultate der neueren Untersuchung von Wiedemann und Franz (3) werden von Gouillaud nicht erwähnt. Er gelangt zu folgenden Resultaten :

1) Dafs die aus der Theorie der Wärmeleitung sich ergebenden bekannten Formeln

$$y = T \cdot e^{-ax} \text{ und } y = Ae^{ax} + Be^{-ax}$$

(deren erste den Wärmeabfall vom erhitzten Ende aus in einem Stabe ausdrückt, welcher lang genug ist, dafs die Wirkung der Wärmequelle am entgegengesetzten Ende nicht mehr merklich ist, während die zweite die Wärmeabnahme in einem Stabe ausdrückt, welcher an dem der Wärmezufuhr entgegengesetzten Ende noch eine höhere Temperatur als die Umgebung annimmt) für *alle* Metalle, jedoch nur innerhalb der Temperaturgrenzen gültig sind, innerhalb welcher das Newton'sche Erkaltungsgesetz als geltend anzunehmen ist.

2) Dafs die Quadratwurzeln der Stabdicken umgekehrt proportional sind den Logarithmen der Quotienten der geometrischen Reihe, welche den Wärmeabfall bei in arithmetischer Reihe wachsenden Abständen vom erhitzten Ende ausdrückt.

(1) Ann ch. phys. [3] XLVIII, 47. — (2) Jahresber. f. 1852, 58. — (3) Jahresber. f. 1853, 86.

Gesetze der Wärmeleitung.

3) Wenn T den Temperaturüberschufs des erhitzten Stabendes über die Umgebung bezeichnet, so sind die Constanten der zweiten der obigen Formeln der Relation $A + B = T$ unterworfen, daher jene Formel in der Form $y = A\ (e^{ax} - e^{-ax}) + Te^{-ax}$ geschrieben werden kann. Gouilland giebt nun durch eine Entwicklung, welche sich zum Theil auf seine frühere Arbeit (1) gründet, eine Specialisirung des Coëfficienten A, wonach die angeführte Gleichung die Form

$$y = \frac{2 - aE}{2 + aE}\, T\,.\, e^{-ax} \left(e^{ax} - e^{-ax}\right) + T\,.\, e^{-ax}$$

annimmt. E bedeutet darin die halbe Seitenlänge des quadratischen Querschnitts eines Metallstabes.

Durchstrahlbarkeit.

P. Desains (2) theilt mit Rücksicht auf die Arbeit von Franz über die Diathermanität verschieden gefärbter Flüssigkeiten das folgende von Desains und Provostaye gemeinschaftlich beobachtete Factum mit. Eine Auflösung von Jodstärke wechselt bei geeigneter Erwärmung vollständig ihre Farbe. Die Wärmestrahlen einer Lampe werden von der heifsen Lösung weit vollständiger durchgelassen, als von der kalten, während ein Controleversuch mit heifsem und kaltem Wasser keinen Wechsel der Durchstrahlbarkeit erkennen läfst. — Wenn ein mit der grünen Lösung von mangansaurem Kali gefüllter Trog zwischen eine Wärmequelle und das Thermoscop eingeschaltet wird, so dafs kaum eine Wärmewirkung sichtbar bleibt, so tritt diese sofort sehr deutlich auf, wenn man einige Tropfen schwefliger Säure zu der Lösung setzt, welche demnach durch diesen Zusatz einen hohen Grad von Durchstrahlbarkeit gewinnt.

Pouillet (3) beschreibt ein von ihm construirtes sehr einfaches Instrument, welches dienen soll, die Zeitpunkte

(1) Jahresber. f. 1852, 58. — (2) Instit. 1856, 81. — (3) Compt. rend. XLII, 918 u. 1042; Pogg. Ann. XCIX, 621; im Ausz. Arch. ph. nat. XXXII, 216; Cimento III, 447.

Actinograph.

des Erscheinens und Verschwindens der Sonne, d. h. die Dauer des Sonnenscheins, zu registriren. Ein quadratischer Kasten von 20 Centimeter Seite und 10 Centimeter Höhe von dünnem Holz, aufsen weifs, innen schwarz angestrichen, wird orientirt aufgestellt, so dafs zwei Seitenflächen im Meridian, zwei von Ost nach West gerichtet sind, während Boden und Decke rechtwinkelig zur Erdaxe stehen. In der Mitte der östlichen, südlichen und westlichen Seitenflächen befindet sich eine Oeffnung von 3 Centimeter Seite, verschlossen durch eine Metallplatte, welche im Centrum ein Loch von 4 Millimeter Durchmesser hat. Im Inneren des Kastens läfst sich mittelst zweier durch den Boden gehender Stäbe ein Holzstück verschieben, in welches nach Osten, Süden und Westen sehende hohlcylindrische Flächen eingeschnitten sind, deren Axen jedesmal durch die betreffende Oeffnung der Metallplatte parallel der Erdaxe gehen, wonach die cylindrischen Flächen 6 Centimeter Radius haben. Ihre Höhe beträgt nur 2 Centimeter; daher je nach der Declination der Sonne das Holzstück höher oder tiefer im Kasten eingestellt werden mufs, damit die durch die Oeffnungen dringenden Bündel Sonnenlichtes ihren Weg etwa über die Mitte der cylindrischen Flächen nehmen. Um diese Bahn zu fixiren, sind die Flächen mit photographischem Papier bekleidet, welches Morgens in den Kasten gebracht, Abends heraus genommen wird. Das Aufzeichnen auf der Südseite beginnt, ehe das auf der Ostseite aufgehört hat; ebenso das Aufzeichnen auf der Westseite, ehe das auf der Südseite beendet ist, so dafs man ein continuirliches Register des Sonnenscheins erhält.

Sonnenwärme.

Plarr (1) hat die Wärmemengen auszumitteln gesucht, welche ein horizontales Flächenstück von 1 Quadratcentimeter Inhalt, je nach der geographischen Breite, im Sommer, im Winter und im ganzen Jahre durch die Strahlung der Sonne empfängt. Er ist dabei von dem von

(1) Compt. rend. XLIII, 1095.

Sonnenwärme.

Pouillet gegebenen Ausdrucke : 1,7633 p^{ε}, ausgegangen, welcher die Wärmemenge giebt, die senkrecht auf 1 Quadratcentimeter Fläche fällt, nachdem die Sonnenstrahlen eine Atmosphärenschichte von ε Meter Dicke durchdrungen haben. Plarr nimmt dabei p als unveränderlich gleich 0,755 an. Die Auseinandersetzung des Rechnungsverfahrens ist in dem uns vorliegenden kurzen Auszuge nicht vollkommen verständlich. Die Resultate, welche Plarr mittheilt, sind folgende : 1) Die ganze im Lauf des Jahres auf die Erdkugel fallende Sonnenwärme vermöchte eine Eisschichte von der mittleren Dicke von 29,1 Meter zu schmelzen. 18,2 Meter davon kommen auf den Sommer, 10,9 Meter auf den Winter. (Diese Jahreszeiten sind von einer Tag- und Nachtgleiche zur andern gerechnet.) 2) Von den 29,1 Metern entsprechen 17,3 der wirklich von der Erdoberfläche aufgenommenen Wärme (davon kommen 11,2 auf den Sommer, 6,1 auf den Winter), 11,8 entsprechen der von der Atmosphäre aufgenommenen Wärme (davon kommen 7 Meter auf den Sommer, 4,8 auf den Winter).

Elisha Foote (1) hat, theilweise mittelst eines Leslie'schen Differenzialthermometers mit geschwärzten Kugeln, theilweise durch Vergleichung zweier empfindlichen Quecksilberthermometer mit geschwärzten Gefäfsen, versucht, den Effect der Sonnenstrahlung unter verschiedenen Umständen zu ermitteln. War eines der beiden Quecksilberthermometer dem Sonnenschein ausgesetzt, das andere beschattet, so beobachtete man eine um so gröfsere Temperaturdifferenz, je höher die Temperatur der umgebenden Luft war, oder künstlich gesteigert wurde. Z. B.

Temp. d. Luft	Temp. in d. Sonne	Differenz
4°,7	8°	3°,3
21°,1	32°,2	11°,1
42°,2	54°,4	12°,2

Auf die Erklärung, welche El. Foote von dieser Thatsache gegeben hat, gehen wir hier nicht ein.

(1) Sill. Am. J. [2] XXII, 377; Phil. Mag. [4] XIII, 167.

Sonnenwärme.

Eunice Foote (1) hat gefunden, dafs der Unterschied im Stande eines von der Sonne bestrahlten und eines beschatteten Thermometers in verdichteter Luft gröfser ist, als in verdünnter, in feuchter Luft gröfser, als in trockener. Unter denselben Umständen, unter welchen ein Thermometer in atmosphärischer Luft auf 41°,1 stieg, zeigte dasselbe, wenn es von Wasserstoffgas umgeben war, 40°, in Sauerstoffgas 42°,2, in Kohlensäure 51°,7.

Piazzi Smyth (2) hat während 17 Jahren wöchentliche Beobachtungen an Thermometern angestellt, welche in verschiedene Tiefen des Porphyrfelsens versenkt waren, auf welchem das astronomische Observatorium von Edinburg steht. Es ergaben sich folgende Resultate :

Tiefe in Par. F.	Jährl. Schwankung	Eintritt des Maximums	Mittlerer Thermometerstand
3	8°,3	August	7°,93
6	5°,4	September	8°,08
12	2°,6	October	8°,30
24	0°,7	December	8°,47

Hiernach wäre ein Einflufs der inneren Erdwärme schon in einer Tiefe von 3 Par. Fufs bemerkbar. Die Zunahme der mittleren Temperatur betrüge 1° C. für 37,8 Fufs. — Nachdem Smyth den Einflufs der inneren Erdwärme an jedem einzelnen Thermometer in Abzug gebracht hatte, erhielt er als Ausdruck der jährlichen Wärmefluthen Curven, welche sich an eine seculare Wärmeschwankung von so langer Periode anschliefsen, dafs sich über die Dauer derselben aus einer 17jährigen Beobachtungsreihe nicht Sicheres schliefsen läfst. Dies Resultat zeigt übrigens, nach Smyth, dafs die Sonne zu den veränderlichen Fixsternen gehört.

Bodentemperatur.

Von Malaguti und Durocher (3) sind Beobachtungen über Bodentemperaturen in verschiedener Tiefe im Vergleich mit gleichzeitigen Lufttemperaturen angestellt

(1) Sill. Am. J. [2] XXII, 382. — (2) Arch. ph. nat. XXXIV, 146, aus Monthly notices, XVI, 220. — (3) Compt. rend. XLIII, 1110; Dingl. pol. J. CXLIV, 225.

Boden-temperatur.

worden, auf welche wir jedoch nicht näher eingehen, da dieselben sich auf Bodenarten beziehen, deren chemische und physikalische Characteristik von den beiden genannten Forschern nicht mitgetheilt worden ist, und da zudem jene Beobachtungen nur Specialitäten enthalten, welche allgemeinere theoretische Gesichtspunkte nicht zulassen.

Henrici (1) hat vergleichende Temperaturbeobachtungen an zwei gut übereinstimmenden Thermometern angestellt, welche an der Nordseite eines Hauses, das eine 7²/₃ Par. Fufs, das andere 20 Par. Fufs über dem Boden aufgehängt waren. Fast ohne Ausnahme gab das näher am Boden befindliche Thermometer eine etwas geringere Temperatur an (der Unterschied stieg bis zu mehr als 1°). Henrici schreibt dies einem erkältenden Einflufs des Bodens zu.

Temperatur der Quellen.

Von dem in einem früheren Berichte (2) erwähnten Werke Hallmann's, welches eine Untersuchung über die Temperaturverhältnisse der Quellen enthält, ist kurz nach des Verfassers Tode der zweite Band (3) erschienen. Derselbe enthält eine kritische Bearbeitung eines reichen Materials von Beobachtungen von Quellentemperaturen in Grofsbritanien und Irland, in Schweden, in der norddeutschen Ebene, in der Schweiz und in gebirgigen Gegenden von Deutschland, in Italien und anderen Küstenländern des Mittelmeeres. Namentlich die Resultate aus den Beobachtungen an den der norddeutschen Ebene angehörigen Quellen bestimmten Hallmann zu einer wesentlichen Aenderung seiner früheren Ansicht, wonach die Modificationen in der von dem Erdinnern abhängigen Quellentemperatur nur von der Regenvertheilung im Jahre abhängig sein sollte. Hallmann hält diese Ansicht zwar aufrecht für die im Felsboden, also in gebirgigen Gegenden vorkommenden Quellen,

(1) Pogg. Ann. XCVII, 319. — (2) Jahresber. f. 1854, 80. — (3) Die Temperaturverhältnisse der Quellen, eine meteorologische Untersuchung, Bd. II; Berlin 1855.

da die im Fels vorkommenden Spalten dem Tagwasser einen hinlänglich raschen Abflufs in die Tiefe gestatten, um durch die bezüglich ihrer Temperatur von der Luftwärme abhängige oberste Bodenschichte weder merklich erwärmt, noch abgekühlt zu werden. Für die Quellen der Ebene und insbesondere des Sandbodens hat jene Ansicht aber nach Hallmann's ausdrücklicher Erklärung gar keine Geltung, da in solchem Boden das meteorische Wasser nur äufserst langsam abwärts dringt und darum die durch die Luftwärme bedingte Bodentemperatur zur Quelle mitbringt. — Ueberhaupt tritt daher der Einflufs der Regenvertheilung im Jahre auf die Quellentemperatur weit mehr zurück, als der Verfasser, dem Vorgange Buch's folgend, in dem ersten Bande seines Werkes angenommen hatte.

Isothermen.

Hennessy (1) hat eine interessante Betrachtung veröffentlicht über die Gestalt der Isothermen auf solchen Inseln, deren Küsten von einem warmen Meeresstrome bespült werden. Wenn man absieht von dem Einflufs der directen Strahlung, so sind die Isothermen geschlossene Curven mehr oder weniger parallel mit dem Laufe der Küsten. Gebirgszüge, Ungleichheiten in der Oberflächenbeschaffenheit der Insel überhaupt, sowie Winde, können Modificationen in der Form jener concentrischen Isothermcurven bedingen. Der Einflufs der Sonnenstrahlung läfst sich nun, nach Hennessy, am Einfachsten so characterisiren, dafs er in einer Verschiebung des Mittelpunktes jeder Isothermcurve in der Richtung nach dem Pole derjenigen Hemisphäre besteht, auf welcher sich die Insel befindet. Einige dieser Linien können daher schliefslich nur aus nach dem Aequator hin convexen Bogenstücken bestehen, deren Endpunkte an die östlichen und westlichen Küsten fallen. Wenn die Sonnenstrahlung entschieden den Einflufs der übrigen bedingenden Ursachen überwiegt, so werden alle

(1) Instit. 1856, 389; Sill. Am. J. [2] XXIII, 144.

geschlossenen Isothermcurven in solche Bogenstücke sich auflösen. In gewissem Grade ist diese Betrachtungsweise auch auf die Continente anwendbar, indem diese als sehr grofse Inseln zu betrachten sind. Als specielles Beispiel wählt Hennessy Irland, dessen Küsten von Wasser bespült werden, welches eine um 4° höhere Mitteltemperatur besitzt, als die überstehende Luft. In der That sind in Irland einige Isothermlinien geschlossene Curven.

Temperatur des Himmelsraumes.

Hopkins (1) hat eine äufserst interessante Untersuchung über die Temperatur des Himmelsraumes und der Planeten angestellt und den Einflufs ermittelt, welchen die Eigenwärme jener Körper, die Sonnenstrahlung, sowie namentlich das Vorhandensein und die Höhe der Atmosphären auf jene Temperatur äufsern können.

Wir können dem Gange der Untersuchung selbst, welche uns ohnehin nur im Auszuge vorliegt, hier nicht folgen und beschränken uns auf die Andeutung einiger Resultate. — Bezüglich der Erde berechnet Hopkins, dafs dieselbe, wenn die Sonnenstrahlung wegfiele, an ihrer Oberfläche eine Temperatur von — 39°,5 C. annehmen würde, und diese Temperatur würde sie auch dann haben, wenn sie in die Entfernungen des Saturn, Uranus oder Neptun versetzt würde, in welchen der Effect der Sonnenstrahlung nicht mehr merklich ist.

Aus seinen Betrachtungen über den Einflufs der Atmosphären leitet aber Hopkins ab, dafs es nur einer Zunahme der Höhe der Erdatmosphäre von 30,000 bis 40,000 Fufs bedürfe, um der Erde auch in jenen gröfseren Sonnenabständen die mittlere Temperatur unserer gemäfsigten Zonen zu sichern. Unter der Bedingung gleicher atmosphärischer Verhältnisse werden demnach auch Saturn, Uranus und Neptun eine solche Temperatur haben können. Dieselbe kann zudem nur gleichförmig über die ganze Oberfläche der Planeten

(1) Phil. Mag. [4] XI, 398; Arch. ph. nat. XXXII, 310.

verbreitet und keinen jährlichen Schwankungen unterworfen sein. Dasselbe gilt noch für Jupiter, mit der Ausnahme, dafs die Sonnenstrahlung auf diesen einen wiewohl geringen, doch schon merklichen Einflufs äufsert, welchen Hopkins auf 2°,5 am Aequator berechnet.

Temperatur des Himmelsraumes.

Bezüglich des Mars berechnet Hopkins, dafs bei einer Atmosphäre, welche diejenige der Erde um 15,000 bis 20,000 Fufs an Höhe überträfe, die Aequatorialtemperatur 15°,5, diejenige der Pole — 10° betragen müsse. Die jährlichen Schwankungen würden halb so grofs sein, wie auf der Erde in gleicher geographischer Breite, vorausgesetzt, dafs die Leitfähigkeit, die spec. Wärme und das Ausstrahlungsvermögen der die obere Rinde bildenden Schichten so wären, wie auf der Erde.

Wäre die Erde mit ihrer Atmosphäre und Axenneigung in die Bahn der Venus versetzt, so würde ihre mittlere Aequatorialtemperatur mehr als 90°, die Polartemperatur etwa 16° betragen; aber eine Verminderung in der Höhe der Atmosphäre würde diese Temperaturen in beliebigem Grade reduciren. Ist aber die Axenneigung der Venus so, wie sie einige Astronomen bestimmt haben, nämlich 75°, so mufs die höchste Temperatur an den Polen sein, nämlich, bei Annahme einer Atmosphäre wie die der Erde und abgesehen von jeder horizontalen Ausgleichung der Wärme durch Leitung, Strömungen u. a., an den Polen 95°, am Aequator 56°. Wäre aber die Venusatmosphäre 25,000 Fufs niedriger, als die Erdatmosphäre, so betrüge die Polartemperatur nur etwa 40°. Uebrigens könnte eine reichlicher mit Wasserdampf beladene Atmosphäre die Wirkung der Sonnenstrahlung noch in höherem Grade mäfsigen. Die jährliche Schwankung an den Polen betrüge im ersten Falle 140° bis 160°, im letzteren 80°.

Die Temperatur der Mondoberfläche müfste, bei Ausschlufs der Sonnenstrahlung, die nämliche sein, wie diejenige des umgebenden Raumes. Wie grofs letztere sei, hat Hopkins nicht zu bestimmen vermocht; er giebt nur

5*

noch an, dafs die Strahlung der Sonne jene Temperatur um etwa 40° am Mondäquator erhöhen müsse und daraus eine sehr beträchtliche monatliche Schwankung von etwa 60° hervorgehe, vorausgesetzt, dafs die physikalischen Eigenschaften der Mondoberfläche denjenigen der obersten Erdkruste gleich wären.

Bewegungslehre. Allgemeines. Perpetuum mobile.

Grove (1) hat in einem in der *Royal Institution* gehaltenen Vortrage die Folgerungen entwickelt, welche sich aus dem Princip, dafs ein *Perpetuum mobile* unmöglich sei, auf dem Gebiet der verschiedenen physikalischen Kräfte ableiten lassen. Er hat Experimente angegeben, welche in solchen Fällen, in welchen der einer stattgefundenen Wirkung entsprechende Kraftverbrauch (insbesondere z. B. bei Verwandlung von electrischer in mechanische Kraft) nicht ersichtlich war, diesen darthun (2) und gewisse von Matteucci erhobene Bedenken beseitigen.

Statik der Elasticität.

Von Rankine (3) sind einige Theoreme bezüglich des Gleichgewichts elastischer Körper bewiesen worden. Da die Erläuterung der sehr umfangreichen Terminologie, welche Rankine in die Elasticitätslehre einzuführen für zweckmäfsig befunden hat, einen unverhältnifsmäfsigen Raum in Anspruch nehmen würde, sind wir genöthigt, bezüglich der interessanten Theoreme auf die Abhandlung selbst zu verweisen.

Dasselbe gilt bezüglich einer Abhandlung von W. Thomson (4), betitelt: Elemente einer mathematischen Theorie der Elasticität, worin die Terminologie Rankine's zur Anwendung gekommen ist.

(1) Phil. Mag. [4] XI, 315; Arch. ph. nat. XXXII, 47. — (2) Phil. Mag. [4] XI, 225; Arch. ph. nat. XXXII, 50. — (3) Phil. Mag. [4] XI, 301. — (4) Phil. Mag. [4] XII, 589.

Trägheitsmomente. Widerstand gegen Biegung.

Saint-Venant (1) giebt eine Anzahl elementarer Resultate, theilweise bestimmt, die Berechnung der Trägheitsmomente ebener Figuren und der Lage der Hauptaxen zu erleichtern, theilweise dazu, den wahren Werth des Einflusses der Verstärkungen prismatischer Constructionstheile auf ihre Widerstandsfähigkeit gegen die Biegung oder gegen das Zerbrechen durch Biegen danach zu beurtheilen. Wir stellen diese Resultate in möglichster Kürze zusammen, wobei A jedesmal den Flächeninhalt der Figur bezeichnet. 1) Das Trägheitsmoment eines Trapezes, auf eine der nichtparallelen Seiten als Axe bezogen, wenn die senkrechten Abstände der beiden gegenüberliegenden Ecken von der Axe mit y und y′ bezeichnet werden, ist gleich $A\,\frac{y^2 + y'^2}{6}$, und indem man $y' = 0$ oder $y' = y$ setzt, erhält man die Ausdrücke für das Trägheitsmoment eines Dreieckes oder eines Parallelogramms in Beziehung auf eine Seite. 2) Das Trägheitsmoment eines Dreieckes, bezogen auf eine in seiner Ebene gezogene Gerade, von welcher die drei Ecken die senkrechten Abstände y, y′, y″ haben, ist

$$\frac{A}{6}\,(y^2 + y'^2 + y''^2 + yy' + yy'' + y'y'') = T',$$

worin

$$A = \frac{1}{2}\,(x'y'' - x''y' + x''y - xy'' + xy' - x'y),$$

3) Wenn eine Parallele mit jener Geraden durch den Schwerpunkt des Dreieckes gezogen wird, ist in Beziehung auf diese das Trägheitsmoment

$$\frac{A}{18}\,(y^2 + y'^2 + y''^2 - yy' - yy'' - y'y'') = T$$

da zwischen T′ und T die bekannte Relation $T' = T + A\,.\,d^2$ stattfindet, wenn beide Parallelen um d von einander abstehen.

(1) Instit. 1856, 457.

Trägheitsmomente. Widerstand gegen Biegung.

Zur Ermittelung der Biegung eines Constructionsstückes und der Ebene, in welcher es sich biegt, bedarf es der Bestimmung der Hauptaxen seines Querschnittes, und hierzu ist die Berechnung der Ausdrücke $\int v^2 dA = J$, $\int u^2 dA = J'$ und $\int uv dA = K$ erforderlich, wo u und v beliebige rechtwinkelige Coordinaten bezeichnen. 1) Für ein Rechteck, dessen Seiten mit den Axen der u und v parallel sind, ist $K = 0$, wenn wenigstens eine der Axen durch den Mittelpunkt geht. 2) Für ein rechtwinkeliges Dreieck, dessen Fläche $= A$ und dessen Schwerpunkt auf einer der beiden Axen liegt, die mit den Katheten parallel laufen, ist $K = \mp \frac{A^2}{18}$, wobei das obere Zeichen gilt, wenn die positiven u und v beide in dem Sinn der Katheten von dem Scheitel des rechten Winkels aus, oder wenn sie beide in entgegengesetztem Sinne genommen werden; das untere Zeichen dagegen, wenn nur eine der Coordinaten im Sinne der parallelen Kathete, die andere in entgegengesetztem Sinne genommen wird. 3) Das Integral $K = \int uv dA$ für irgend eine Figur, deren Schwerpunkt die Coordinaten $u = a$ und $v = b$ hat, ist mit dem Werth des Integrals K, welches sich auf eine mit den vorigen Coordinatenaxen durch den Schwerpunkt gezogene Parallele bezieht, durch die Relation

$$K' = K + Aab$$

verbunden. Mit Hülfe der aufgeführten Theoreme kann man für jede ebene geradelinige Figur, wenn man sie in geeigneter Weise zerlegt, die Lage der Hauptaxen und die auf diese bezüglichen Trägheitsmomente berechnen.

Saint-Venant bemerkt, dafs Verstärkungen (*nervures* oder *côtes saillantes*), welche an prismatischen Stücken von quadratischem Querschnitte oder an cylindrischen Stücken angebracht werden, nicht immer die Widerstandsfähigkeit gegen Biegung oder gegen das Brechen durch Biegung erhöhen, wenn man dieselbe auf die Einheit der Masse bezieht, dafs jene vielmehr häufig innerhalb gewisser Grenzen verringert wird. Zunächst beschränkt sich Saint-Venant

Trägheitsmomente. Widerstand gegen Biegung.

auf die Fälle, in welchen vier zu je zwei diametral gegenüberstehende Verstärkungen angebracht, mithin die Trägheitsmomente der Querschnitte um beliebige, durch den Schwerpunkt gelegte Axen unter sich gleich sind. Der Widerstand gegen die Biegung und der gegen das Brechen durch Biegung sind respective durch T und $\frac{T}{v'}$ gemessen, wo T das Trägheitsmoment des Querschnittes und v' den Abstand des von der Axe entferntesten Punktes bezeichnet.

Für die Widerstandsfähigkeit verschiedener Formen, *bezogen auf gleiche Masse* (oder auf gleiche Fläche des Querschnittes), hat man

für den Widerstand gegen Biegung		für den Widerstand gegen Brechen durch Biegung	
Biegung	$\frac{T}{A^2}$	durch Biegung	$\frac{T}{v' \cdot A^{\frac{3}{2}}}$

1) Wenn der Querschnitt ein Kreuz ist, dessen beide Doppelarme die Länge a und die Breite e haben, so ist

$$A = 2\,a\,e - e^2;\; v' = \tfrac{1}{2}\sqrt{a^2 + e^2};\quad T = \tfrac{1}{12}(a\,e^3 + e\,a^3 - e^4);$$

und es ergiebt sich folgendes Resultat :

$\frac{a}{e}$	$\frac{T}{A^2}$	$\frac{T}{v' A^{\frac{3}{2}}}$
= 1 (Quadrat)	$= \frac{1}{12} =$ 0,0833;	= 0,11765
1,2	0,0820	0,1242
1,5	0,0807	0,1268
1,8	0,0818	0,1280
2	0,0833	0,1291
3	0,0967	0,1367
4	0,1139	0,1462.

Für $\frac{a}{e} = 3{,}5$ erreicht der Widerstand gegen das Brechen durch Biegen den Werth $0{,}14105 = \frac{1}{4\sqrt{\pi}}$, denselben also, welcher einem cylindrischen Stücke zukommt. 2) Für einen quadratischen Querschnitt mit in der Mitte der Quadratseiten angebrachten Verstärkungen; wenn die Quadratseite = b, die Länge der Quadratseite, vermehrt um die beiderseitige Verstärkung = a, die Breite der letzteren = e, so ist

Trägheitsmomente. Widerstand gegen Biegung.

$T = \frac{1}{12} \left\{b^4 + (a - b)\, e^3 + e a^3 - e b^3\right\}; \quad A = b^2 + 2\,(a - b)\, e;$

und $v' = \frac{1}{2}\, b \sqrt{2}$ oder $v' = \frac{1}{2} \sqrt{a^2 + e^2}$, je nachdem die Quadratecke oder eine Ecke der verstärkenden Leiste weiter von der Mitte absteht. Für $\frac{e}{b} = 0{,}2$ ergiebt sich:

$\frac{a}{b}$	$\frac{T}{A^2}$	$\frac{T}{v'\,A^{\frac{3}{2}}}$
= 1 (Einf. Quadrat);	= 0,0833;	= 0,11765
1,2	0,0820	0,1205
1,4	0,0837	0,1275
1,6	0,0884	0,1220
1,8	0,0943	0,1197
2	0,1024	0,1205
3	0,1599	0,1427.

Eine Vergröſserung des Widerstandes gegen das Zerbrechen ist nur bei weiter hervortretenden Verstärkungen merklich.

3) Bei quadratischem Querschnitt mit Verstärkungen in Richtung der Diagonalen hat man, wenn b die Quadratseite, a die Länge der Diagonale sammt beiderseitiger Verstärkung und e die Breite der letzteren ist,

$$T = \frac{1}{12} \left\{a^3 e + (a - e)\, e^3 + (b - e \sqrt{2})^2\, (b^2 + e^2)\right\};$$

$$A = b^2 + e^2 + 2\, e\, (a - b \sqrt{2}); \quad v' = \frac{1}{2} \sqrt{a^2 + e^2}.$$

Für $\frac{e}{b} = 0{,}25$ folgt hieraus:

$\frac{a}{b}$	$\frac{T}{A^2}$	$\frac{T}{v'.A^{\frac{3}{2}}}$
$= \sqrt{2}$	= 0,0863	= 0,1239
= 1,5	0,0892	0,1233
= 1,67		0,1239
= 2	0,1121	0,1295
= 3	0,1752	0,1585.

4) Für einen kreisförmigen Querschnitt mit 4 Verstärkungen sind die Ausdrücke sehr complicirt. Wenn indessen die Breite der Verstärkungen nur gering ist, kann man sie näherungsweise durch 4 Rechtecke ersetzen, welche den Kreis tangiren. Ist r der Halbmesser des Querschnittes, s die Länge, e die Breite eines jeden jener Rechtecke, so ist

Trägheitsmomente. Widerstand gegen Biegung.

$$A = \pi r^2 + 4 e s; \quad T = \tfrac{1}{12} \left\{ 3 \pi r^4 + 2 s e^3 + e (2r + 2e)^3 - 8 e r^3 \right\}$$

$$v' = \sqrt{(r + s)^2 + \frac{e^2}{4}}; \text{ und hieraus, wenn } \frac{e}{r} = 0{,}5,$$

$\frac{s}{r}$	$\frac{T}{A^2}$	$\frac{T}{v' A^{\frac{3}{2}}}$
= 0 (Kreis);	= 0,07958;	= 0,14105
0,1	0,07967	0,1368
0,2	0,0823	0,1264
0,5	0,0925	0,1239
1,0	0,1188	0,1336
1,5	0,1509	0,1488
2,0	0,1861	0,1687.

Aus den vorstehenden Beispielen ergiebt sich, wie wenig oft, bei gleicher Masse, Verstärkungen von der bezeichneten Art nützen. Nimmt man noch hinzu, dafs der Widerstand gegen Torsion (1) durch hervorspringende Verstärkungen fast gar nicht vergröfsert, also, auf gleiche Masse berechnet, vermindert wird, so überzeugt man sich, dafs meist die Anwendung des einfach kreisförmigen Querschnittes am Vortheilhaftesten ist.

Messung von Geschwindigkeit, Beschleunigung u. a.

Von Hayward (2) sind Betrachtungen über eine Methode veröffentlicht worden, Geschwindigkeiten, Beschleunigungen und ähnliche Gröfsen mit Beziehung auf Axen zu bestimmen, welche beliebig im Raume beweglich gedacht werden. So weit der Auszug aus der Abhandlung, welcher uns vorliegt, zu urtheilen gestattet, enthält dieselbe nichts wesentlich Neues.

Auch die Abhandlung über Rotationsbewegung von Gravatt (3) liegt in zu kurzem Auszug vor, um sie hier näher besprechen zu können.

Plötzliche Aenderungen der Geschwindigkeit.

J. Bertrand (4) hat einen Beweis für das folgende, von Sturm ausgesprochene Theorem gegeben: Wenn materielle Punkte unter sich durch gewisse Verbindungen (L)

(1) Vgl. Jahresber. f. 1854, 82 und 84. — (2) Phil. Mag. [4] XII, 397. — (3) Phil. Mag. [4] XII, 477. — (4) Compt. rend. XLIII, 1108; Instit. 1856, 446.

Plötzliche Aenderungen der Geschwindigkeit.

verknüpft sind und unter dem Einflufs von plötzlich wirkenden Kräften eine Bewegung annehmen, worin die Summe der im Beginn der Bewegung vorhandenen lebendigen Kräfte gleich $\Sigma m v^2$; wenn die nämlichen Punkte, unter dem Einflufs derselben Kräfte, aber nach Einführung noch anderer Verbindungen (L') von der Ruhe ausgehend eine Bewegung entsprechend der lebendigen Kraftsumme $\Sigma m v_{,}^2$ annehmen, so ist, wie auch die Verbindungen (L') beschaffen sein mögen, $\Sigma m v_{,}^2 < \Sigma m v^2$, und der Unterschied beider Summen ist genau gleich der Summe der an jedem Punkt verloren gegangenen lebendigen Kraft. Bertrand (1) hat die Priorität dieses Satzes gegenüber einer Arbeit von Ostrogradski für Sturm in Anspruch genommen, während Cauchy (2) der Ansicht ist, dafs das Theorem aus ihm angehörigen, früheren Arbeiten folge. Es hat dies zu einer Discussion zwischen Duhamel (3) und Cauchy (4) Veranlassung gegeben.

Relative Bewegung.

Im Gefolge der mathematischen Untersuchungen, welche sich in so grofser Zahl an das Foucault'sche Pendelexperiment knüpften, sind auch die allgemeinen Methoden der Mechanik, welche die Behandlung der relativen Bewegung, insbesondere die Zurückführung der Differenzialgleichungen für relative auf diejenigen für absolute Bewegung betreffen, einer Revision unterworfen worden. Es haben Bour (5) und Quet (6) auf diesen Gegenstand bezügliche Abhandlungen publicirt, auf welche wir hier nicht specieller eingehen können. Quet hat am Schlusse seiner Arbeit an einem einfacheren Beispiel gezeigt, mit welcher Eleganz sich die auf relative Bewegung bezüglichen Auf-

(1) Compt. rend. XLIII, 1065; Instit. 1856, 437. — (2) Compt. rend. XLIII, 1066. 1137; Instit. 1856, 437. 454. — (3) Compt. rend. XLIII, 1165. — (4) Compt. rend. XLIII, 1166. Vgl. die Fortsetzung der Discussion, wobei aufser Duhamel und Cauchy noch Poncelet und Morin sich betheiligten, im Jahre 1857 : Compt. rend. XLIV, S. 80 bis 89. 101. 104 u. Instit. 1857, 25. — (5) Compt. rend. XLII, 388; Instit. 1856, 89. — (6) Compt. rend. XLII, 519.

Relative Bewegung.

gaben mittelst der vorausgeschickten allgemeineren Sätze lösen lassen. Wenn man die Bahn eines frei fallenden Körpers auf drei rechtwinkelige Coordinatenaxen x, y, z bezieht, deren letztere mit der Erdaxe parallel genommen ist; wenn man das Complement der geographischen Breite mit γ, die Beschleunigung der Schwere in Richtung der Verticalen mit g, die Umdrehungsgeschwindigkeit der Erde mit n bezeichnet und annimmt, die Projection der Verticalen in die Ebene der xy habe beim Beginn der Zeit t mit der Axe der x coincidirt, so gelangt man zu folgenden Gleichungen:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = g \sin\gamma \cos nt; \quad \frac{d^2y}{dt^2} = -g \sin\gamma \sin nt; \quad \frac{d^2z}{dt^2} = g \cos\gamma$$

Durch Integration erhält man :

$$x = \frac{g \sin\gamma}{n^2}(1 - \cos nt); \quad y = \frac{g \sin\gamma}{n^2}(\sin nt - nt); \quad z = \frac{g \cos\gamma}{2} t^2,$$

woraus sich leicht der Ausdruck für die östliche Abweichung entwickeln läfst.

Puiseux (1) bemerkt, dafs man aufser der oben gedachten Umwandlung der Gleichungen (bei welcher die mit der Erde drehbaren Coordinatenaxen in feste dadurch verwandelt würden, dafs man aufser den in der That wirksamen Kräften noch gewisse fingirte an dem beweglichen Punkte anbringe), wenn man die Lösung der Probleme der Bewegung auf der Erdoberfläche in aller Strenge geben wolle, noch auf die Aenderung der Intensität der Schwere von Punkt zu Punkt der Bahn und selbst an demselben Punkt zu verschiedener Zeit (wegen der Veränderungen in der Gestalt des Erdkörpers durch die Fluth und wegen wechselnder cölestischer Einwirkungen) Rücksicht nehmen müsse. Puiseux führt einige Folgerungen aus den auf dem Grund dieser Bemerkungen entwickelten Formeln an. Wenn ein Fernrohr, dessen optische Axe sich im Meridian bewegt, auf einen unterhalb desselben befindlichen Quecksilberspie-

(1) Compt. rend. XLII, 683; Instit. 1856, 149.

Relative Bewegung.

gel so eingestellt wird, dafs der Faden und sein Bild sich decken, so mufs die Richtung der Axe verändert werden, wenn das Quecksilberniveau gehoben oder gesenkt wird. — Ein homogener Faden, frei aufgehängt, nimmt nicht die Form einer geraden, sondern einer parabolisch gekrümmten Linie an. Der Parameter der Curve ist mit der Breite veränderlich, aber unabhängig von der Natur und der Länge des Fadens.

Wenn ein Körper um die durch seinen Schwerpunkt gehende Verticale drehbar ist, so hat er das Bestreben, eine orientirte Richtung anzunehmen. Eine Windfahne z. B., welche durch die Drehaxe in zwei symmetrische Theile getheilt wird, hat eine labile Gleichgewichtslage in der Meridianebene, eine stabile in der zum Meridian senkrechten Ebene. Könnten die Reibungshindernisse genügend vermindert werden, so würde ein solcher Körper um die letztere Gleichgewichtslage schwingen.

Ein nach allen Seiten um seinen Schwerpunkt beweglicher Körper, z. B. ein im Schwerpunkt aufgehängter Stab, hat das Bestreben, sich in den Meridian zu richten, indem er zugleich mit der Verticale einen kleinen Winkel bildet, in 45° Breite z. B. einen Winkel von 6 Minuten.

J. Bertrand (1) hat eine Theorie des Foucault'schen Gyroscops aus den von Poinsot für die Kräftepaare aufgestellten Sätzen abgeleitet.

Theorie der Kreiselbewegung.

H. Tellkampf (2) hat die Theorie der Kreiselbewegung mathematisch in so übersichtlicher Weise behandelt, dafs die unmittelbare Beziehung der Erscheinungen zu ihren physikalischen Ursachen stets einleuchtet. Weitläufigere Rechnungen, welche nicht den unmittelbaren Zweck der Aufhellung eines wesentlichen Punktes der Theorie haben,

(1) Compt. rend. XLII, 1021; Instit. 1856, 207; Phil. Mag. [4] XIII, 81 aus Liouville's Journ. des math. pures et appliq. [2] I, 379. — (2) Pogg. Ann. XCVIII, 558.

sind zur Seite gelassen. Der Plan dieser Berichte gestattet leider nicht, den Gang der Entwicklungen Tellkampf's specieller mitzutheilen.

Theorie der Kreiselbewegung.

Von Maxwell (1) ist die Beschreibung eines Apparates gegeben worden, welcher dienen soll, die Bewegungsgesetze rotirender Körper anschaulich zu machen, und an welchem das Auge insbesondere die jeweilige Richtung der augenblicklichen Axe der Rotation leicht erkennen kann.

Gleichgewicht und Bewegung starrer Körper. Widerstand starrer Körper.

Morin (2) hat in der zweiten Ausgabe seines Werkes über den Widerstand starrer Körper die Zweifel widerlegt, welche aus Hodgkinson's Versuchen über gewisse Principien entstanden waren, aus welchen die Theorie die Formeln für den Widerstand starrer Körper ableitet. Jene Versuche schienen zu ergeben, dafs die Verkürzung der Fasern und der Widerstand beim Zusammendrücken nicht immer gleich sei der Verlängerung der Fasern und dem Widerstand beim Ausdehnen. Hodgkinson fand insbesondere, dafs Gufseisen leichter durch Dehnung, Schmiedeeisen leichter durch Zusammendrücken zerbrochen werden konnte. Nach Morin stellt sich aber diese Ungleichheit nur dann heraus, wenn die äufseren Kräfte diejenigen Grenzen überschreiten, innerhalb welcher sie keine dauernden Veränderungen im Gefüge der starren Substanzen erzeugen, also auch diejenigen Grenzen, welche in der Praxis bei Weitem nicht erreicht werden; nach den neueren Versuchen, welche Morin mit prismatischen Stücken von Tannenholz, Eichenholz, Schmiedeeisen und Gufseisen von verschiedener Form des Querschnittes angestellt hat, betrachtet es derselbe als ausgemacht, dafs die Verkürzung der Fasern auf der concaven der Verlängerung der Fasern auf der convexen Seite gleich ist und dafs beide

(1) Instit. 1856, 346. — (2) Compt. rend. XLIII, 989; in kurzem Ausz. Instit. 1856, 401.

innerhalb der angegebenen Grenze der die Biegung bewirkenden Last proportional sind.

Stabilität von Erdwerken.

Bezüglich der Stabilität von Erdwerken beweist Rankine (1), dafs an jedem Punkte einer Erdmasse die Richtungen der gröfsten und kleinsten Druckkraft rechtwinkelig aufeinander stehen; ferner, dafs die Bedingung der Stabilität darin besteht, dafs an jedem Punkte das Verhältnifs des Unterschiedes jener beiden Druckkräfte zu ihrer Summe nicht gröfser sein darf, als der Sinus des Böschungswinkels. In derselben Abhandlung theilt Rankine ein allgemeines Princip der Formumwandlung von Mauerwerken mit, welches so ausgedrückt werden kann : Wenn eine Construction von symmetrischem Querschnitt standfähig ist unter der Einwirkung von Kräften, welche durch in der Ebene des Querschnittes liegende Linien dargestellt sind, so wird jede andere Construction, deren Querschnitt eine Projection mittelst paralleler Linien auf irgend eine andere Ebene ist, standfähig sein unter der Einwirkung von Kräften, welche durch die Projectionen jener Linien gegeben sind, welche die Kräfte in der ersten Ebene vorstellten.

Elasticität des Caoutchoucs.

P. Boileau (2) hat Versuche über die Elasticität von vulkanisirtem Caoutchouc angestellt, indem er runde Scheiben desselben von 23^{mm} Dicke mit Scheiben aus Eisen von 5^{mm} abwechseln liefs und auf den so gebildeten Cylinder einen Hebel von Eisen wirken liefs, welcher unter Vermeidung jeder ruckweisen Wirkung mit Gewichten belastet wurde. Die Compression des Caoutchoucs bei zunehmender Belastung erfolgte anfänglich langsamer, dann rascher, und erreichte bei 4,7 Kilogramm auf ein Quadratcentimeter ein Maximum, worauf sie sich dann wieder mehr und mehr verlangsamte, wie folgende Zahlen zeigen :

(1) Phil. Mag. [4] XII, 468; Instit. 1857, 46. — (2) Compt. rend. XLII, 938; Instit. 1856, 190; Dingl. pol. J. CXLII, 265.

Elasticität des Caoutchoucs.

Druck auf 1 Quadratcentimeter	Zunahme der Compression für je 200 Gramm Belastung mehr	Druck auf 1 Quadratcentimeter	Zunahme der Compression für je 200 Gramm Belastung mehr
2	$0^{mm},60$	8	$0^{mm},66$
3	0 ,70	9	0 ,60
4	0 ,99	10	0 ,49
5	1 ,04	11	0 ,20
6	0 ,90	12	0 ,14
7	0 ,73	13	0 ,12
		14	0 ,10

14 Kilogramme darf die Belastung auf den Quadratcentimeter nicht überschreiten, wenn nicht dauernde Veränderungen im Caoutchouc eintreten sollen. Bei ruckweisem Einwirken scheint schon eine Belastung von 10 Kilogrammen solche Veränderungen hervorzurufen. Werden die Gewichte allmälig wieder weggenommen, so nimmt das Caoutchouc, wenn die angegebenen Grenzen nicht überschritten waren und man die hinlängliche Zeit läfst, wieder vollkommen sein anfängliches Volumen an.

Festigkeit von Gutta-Percha.

Messungen über Widerstandsfähigkeit von Gutta-Percharöhren von verschiedener Weite gegen inneren Wasserdruck sind von Storer (1) bekannt gemacht worden. W. B. Rogers, C. Sheafe und Keep theilten bezügliche Erfahrungen mit, wonach die Widerstandsfähigkeit von Gutta-Percharöhren, welche längere Zeit an der Luft gelegen haben, sich in aufserordentlich hohem Grade vermindert.

Einflufs der Temperatur auf die Elasticität starrer Körper.

Kupffer (2) hat in einer von der Königl. Societät zu Göttingen gekrönten Preisschrift, welche uns jedoch nur in kürzerem Auszuge vorliegt, den Einflufs der Temperatur auf die Elasticität der starren Körper untersucht. Für die Bestimmung des Elasticitätscoëfficienten führt Kupffer sechs verschiedene Methoden auf, welche freilich nicht genau den nämlichen Werth zu geben scheinen. Die sogenannten

(1) Sill. Am. J. [2] XXI, 445. — (2) Petersb. Acad. Bull. XIV, 273 u. 289.

Einflufs der Temperatur auf die Elasticität starrer Körper.

statischen Methoden geben die Bestimmung des Elasticitätscoëfficienten 1) aus der elastischen Dehnung, 2) aus der elastischen Biegung, 3) aus der elastischen Torsion. Unter diesen Methoden giebt namentlich die dritte Resultate, welche von denjenigen der beiden ersten abweichen. Die sogenannten dynamischen Methoden geben den Elasticitätscoëfficienten 4) aus der Zahl der Longitudinalschwingungen, 5) aus der Zahl der Transversalschwingungen, wobei Stäbe vertical gestellt, das einemal am oberen Ende, das anderemal am unteren Ende befestigt, in Transversalschwingungen versetzt wurden, 6) aus der Zahl der Torsionsschwingungen. Namentlich die unter Nr. 2, Nr. 5 und Nr. 6 benannten Methoden eignen sich zur genaueren Beobachtung, und Kupffer (1) hat dieselben, wie aus früheren Berichten erhellt, auf welche wir auch bezüglich der zur Anwendung kommenden Formeln verweisen, zur Bestimmung der Elasticitätscoëfficienten bei gewöhnlicher Temperatur benutzt.

Das Gesetz der Abnahme der Schwingungsdauer bei Torsionsschwingungen (proportional der Quadratwurzel der Schwingungsweite) führte Kupffer zu dem Schlusse, dafs die Ruhelage in Beziehung auf das Spiel der elastischen Kräfte im Sinne der Schwingungen selbst sich verschiebe, und er führte daher die Correction auf unendlich kleine Bögen mit einem besonderen Coëfficienten, dem sogenannten *Flüssigkeitscoëfficienten* (2) ein. Ist A′ die Dauer einer Torsionsschwingung von der Amplitude a eines Drahtes von der Länge l und dem Radius des Querschnittes ϱ, A die Dauer für unendlich kleine Bogen, so hat man nach Kupffer

$$A' = A \left(1 + k\,\varrho \sqrt{\frac{a}{l}}\right)$$

worin k den Flüssigkeitscoëfficienten bezeichnet. Wie ver-

(1) Jahresber. f. 1853, 117; f. 1855, 66 u. 69. — (2) Jahresber. f. 1855, 70.

schieden dessen Werth für verschiedene Metalle ist, ergiebt sich aus folgenden Resultaten Kupffer's :

Einfluſs der Temperatur auf die Elasticität starrer Körper.

für einen Kupferdraht	$k = 0{,}1484$
für einen desgl., vorher ausgeglüht	$k = 0{,}2117$
für einen Stahldraht	$k = 0{,}007122$

Von der Ermittelung des Luftwiderstandes bei den Torsionsschwingungen ist gleichfalls schon in einem früheren Berichte (1) die Rede gewesen. Es ergab sich, daſs der Widerstand so anzusehen sei, als ob der Hebel und die Gewichte beim Schwingen eine gewisse Menge Luft (das $2\frac{1}{2}$fache des Gewichtes der verdrängten Luft) mit sich führten, deren Gewicht immer dasselbe bleibt, wenn auch die Schwingungsdauer sowohl, als die Entfernung des Gewichtes von der Axe der Schwingung sich ändert. Sind A und A_1 die Schwingungsdauer des Hebels, wenn die Gewichte p in der Entfernung r und r_1 zu beiden Seiten der Axe des Drahtes aufgehängt sind, ist c die an dem Gewicht p wegen des Luftwiderstandes anzubringende Correction, so ist der Elasticitätscoëfficient

$$\delta_1 = \frac{g}{\pi^2} \frac{\rho^4}{5\,l \,.\, 2\,(p + c)} \cdot \frac{(A^2 - A_1^2)}{(r^2 - r_1^2)}.$$

Bei den Metallen von groſsem Flüssigkeitscoëfficient ist der Unterschied zwischen δ_1 und dem aus der Biegung oder aus Transversalschwingungen abgeleiteten Elasticitätscoëfficienten δ am Bedeutendsten. So ist z. B.

für Kupfer	$\delta_1 = 0{,}000000018705$
	$\delta = 0{,}000000013525$
für Stahldraht	$\delta_1 = 0{,}000000098450$
	$\delta = 0{,}000000098047$

Zur Ermittelung des Einflusses der Temperatur auf den Elasticitätscoëfficienten muſsten sich die Transversalschwingungen eines vertical stehenden Stabes, wenn derselbe am unteren Ende befestigt war, besonders brauchbar erweisen. Bei dieser Art der Befestigung sind die Schwingungen weit langsamer, als bei derjenigen, bei welcher der

(1) Jahresber. f. 1855, 70.

Einflufs der Temperatur auf die Elasticität starrer Körper.

Stab am oberen Ende eingespannt ist, weil bei der ersteren nur die Differenz zwischen Elasticität und Schwerkraft den Stab nach der Ruhelage zurücktreibt, während bei der zweiten die Summe beider Kräfte wirkt. Temperaturerhöhung vermindert die Elasticität und afficirt das Gewicht des Stabes kaum merklich, daher bei der ersteren Befestigungsweise eine erhebliche Vergröfserung der Schwingungsdauer eintreten mufs. Kupffer beobachtete die Schwingungsdauer t des unten befestigten Stabes bei der gewöhnlichen Temperatur ϑ des Zimmers; dann die Schwingungsdauer t' bei derselben Befestigungsweise und der erhöhten Temperatur ϑ' der umgebenden Luft und des Stabes; endlich die Schwingungsdauer t'' des oben befestigten Stabes bei gewöhnlicher Temperatur. Nimmt man die elastische Kraft des Stabes als Einheit an, so ist ihre Verminderung durch eine Temperaturerhöhung von 1° (Réaumur):

$$\beta = \frac{1}{(\vartheta - \vartheta')} \left\{ \frac{(t'^2 + t''^2)}{(t'^2 - t''^2)} \cdot \frac{(t^2 - t''^2)}{(t^2 + t''^2)} - 1 \right\}$$

Die Stäbe schwangen in einem Kasten, welcher in einem geheizten Zimmer sich befand, aber zum Behufe der Temperaturerniedrigung im Winter bei strenger Kälte mit der äufsern Luft in Verbindung gesetzt wurde. Zur Temperaturerhöhung dienten Dämpfe siedenden Wassers, welche im Zwischenraum einer doppelten, den schwingenden Stab umgebenden Metallhülle circulirten und die Temperatur des inneren Raumes auf eine nahe beim Kochpunkt stationär bleibende Temperatur brachten.

Es ergaben sich folgende Resultate:

1) Durch Temperaturerniedrigung gefunden:

Gegossenes Messing .	β = 0,0005240	Gewalzter weicher Stahl	β = 0,0003478
Geschlagenes Messing	= 0,0004713	Engl. Schmiedestahl	= 0,0003198
Gewalztes Messing .	= 0,0004813	Desgl. andere Sorte .	= 0,0002555
Platin	= 0,0002011	Weicher Gufsstahl .	= 0,0002419
Spiegelglas . . .	= 0,0001242	Desgl. andere Sorte .	= 0,0002988
Gufseisen . . .	= 0,001729	Kupfer . . .	= 0,0005570
Schwedisches Schmiedeeisen	= 0,0004555	Zink	= 0,0006444
Engl. gewalztes Bandeisen	= 0,0004521	Gold	= 0,0003987
Gewalztes Eisenblech, parallel der Walzung . .	= 0,0003533	Blei	= 0,0003085
rechtwinkelig zur Walzung	= 0,0004252	Silber	= 0,000568

Einfluſs der Temperatur auf die Elasticität starrer Körper.

2) Durch Temperaturerhöhung gefunden.

Die durch Temperaturerhöhung bestimmten Werthe von β fielen fast alle etwas höher aus, als die durch Temperaturerniedrigung gefundenen, z. B.

Messing	durch Erniedrigung der Temperatur	$\beta = 0{,}0005061$
	durch Erhöhung der Temperatur	$= 0{,}0005396$
Kupfer	durch Erniedrigung der Temperatur	$= 0{,}0005570$
	durch Erhöhung der Temperatur	$= 0{,}0005983$

Der Einfluſs der Wärme auf die Elasticität nimmt daher mit der Temperatur zu.

Aus Torsionsschwingungen ergiebt sich, wenn bei der niederen Temperatur ϑ die Schwingungsdauer t, bei der höheren Temperatur ϑ' die Schwingungsdauer t' beobachtet wird, der Werth von β :

$$\beta_1 = \frac{1}{\vartheta' - \vartheta}\left(\frac{t'^2}{t^2} - 1\right),$$

z. B.

Kupferdraht	($\rho = 0{,}01965$ Zoll)	$\beta = 0{,}0008684$
Stahldraht (Wiener Saite)	($\rho = 0{,}0205$ Zoll)	$\beta = 0{,}0005885$
Messingdraht (sehr weich)	($\rho < 0{,}5$ Linie)	$\beta = 0{,}0006982$
Desgl. (sehr hart)	($\rho = 0{,}25$ Linie)	$\beta = 0{,}0004258$
Derselbe Draht geglüht		$\beta = 0{,}0004816$

Eine vorübergehende Temperaturerhöhung äuſsert auf die Elasticität der Metalle einen dauernden Einfluſs. Indem Kupffer die am unteren Ende befestigten Stäbe vor der Temperaturerhöhung schwingen lieſs, sie dann, ohne sie aus der Klemme herauszunehmen, erhitzte und nach dem Erkalten abermals ihre Schwingungsdauer bestimmte, vermochte er jenen Einfluſs zu ermitteln. Fast bei allen untersuchten Metallen, bei Platin, bei Messing, gewalztem Zink und bei Stahl, war die Elasticität durch die vorübergehende Erhitzung erhöht worden, bei Zink um 3, bei einigen Stahlsorten sogar um 5 bis 7 Procent. Dagegen zeigten Eisen, eine Sorte Kupfer und Gold unter denselben Umständen eine Abnahme ihrer elastischen Kraft.

6*

Einfluß der Temperatur auf die Elasticität starrer Körper.

Die elastische Nachwirkung äußert sich bei den Transversalschwingungen durch die rasche Abnahme der Schwingungsamplitude, welche auch im luftleeren Raume stattfindet und deshalb nicht dem Widerstand der Luft zugeschrieben werden kann. Die Größe jener Abnahme giebt ein Mittel, die Stärke der Nachwirkung bei verschiedenen Metallen zu vergleichen, sowie die Veränderungen kennen zu lernen, welche dieselbe während einer Temperaturerhöhung oder nach derselben erfährt. Wir wollen auf die Versuche, welche Kupffer in dieser Richtung angestellt hat, im Einzelnen nicht eingehen, sondern nur als Gesammtresultat anführen, daß die Nachwirkung immer in erhöhter Temperatur zunimmt; wenn aber ein Metall nur vorübergehend erhitzt wird, so findet sich gewöhnlich nach dem Erkalten die Nachwirkung vermindert, wenn die Temperaturerhöhung unterhalb der Glühhitze geblieben ist; nur bei wenigen Metallen vermehrt sie sich wieder, wenn die Erhitzung über die Glühtemperatur hinausgetrieben wird.

Größte Wurfweite auf geneigtem Terrain.

Sylvester (1) hat die Elevationswinkel α berechnet, unter welchen Projectile abgeschossen werden müssen, um die größte Wurfweite (bei Vernachlässigung des Luftwiderstandes) nicht auf horizontalem, sondern auf Terrain zu erreichen, welches unter dem Winkel β gegen den Horizont abfällt.

Wenn der Ausgangspunkt des Geschosses in der geneigten Ebene selbst liegt, so ergiebt sich für die größte Wurfweite : $\alpha = \frac{1}{2} (90^0 - \beta)$. Ist hingegen die Geschützmündung in der Höhe h über einem Punkte der geneigten Ebene, so ist der Werth von α außer von β auch noch von h und von der Wurfgeschwindigkeit v abhängig. Im Allgemeinen findet man für die Bestimmung von α die Gleichung :

$$\frac{1 - \cos 2\alpha}{\cos (2\alpha + \beta)} = \frac{v^2}{g\, h \cos \beta},$$

(1) Phil. Mag. [4] XI, 450.

so dafs man für horizontales Terrain, wo $\beta = 0$ ist, $\sec 2\alpha = 1 + \frac{v^2}{gh}$ hat. Für $h = 0$ wird $\alpha = 45^0$. Man erhält übrigens aus den mitgetheilten Gleichungen stets die beiden Elevationen, welche die gröfste Wurfweite liefern, je nachdem nach abwärts oder nach aufwärts auf der schiefen Ebene geworfen wird. Sylvester hat für den Fall, dafs der Ausgangspunkt des Geschosses in einer Höhe h über einer Horizontalebene sich befindet, eine elegante Construction angegeben, um den Elevationswinkel zu finden. Diese Construction ist für den allgemeineren Fall einer geneigten Ebene durch A. Galbraith (1) erweitert worden, und Sylvester (2) hat zu letzterer Arbeit noch einige nachträgliche Bemerkungen hinzugefügt.

Gröfste Wurfweite auf geneigtem Terrain.

Résal (3) hat den Einflufs der Elasticität auf die Schwingungsdauer der Chronometerpendel zu ermitteln gesucht, welche mittelst elastischer Streifen befestigt sind. Indem Résal die Masse der elastischen Streifen im Verhältnifs zu derjenigen des Pendels, ferner die transversale Verschiebung der elastischen Theilchen gegeneinander vernachlässigte, konnte er die Differenzialgleichungen aus der gewöhnlichen Theorie der Biegung von Stäben ableiten. Um sie integrabel zu machen, waren noch zwei vereinfachende Annahmen nöthig, 1) die sehr kleiner Oscillationen, bei welchen zudem die Longitudinalschwingungen vermieden sind, 2) dafs das Quadrat des Quotienten aus der Länge des elastischen Streifens, dividirt durch die Länge des Pendels, vernachlässigt werden könne. Es ergiebt sich unter diesen Voraussetzungen die Schwingungsdauer

Pendelschwingungen.

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{J + \frac{Pl_s}{g}}{P\left(1 + \frac{s}{2}\right) + \frac{E\mu}{s}}},$$

(1) Phil. Mag. [4] XI, 588. — (2) Phil. Mag. [4] XII, 112. — (3) Compt. rend. XLII, 890; Instit. 1856, 90.

Pendelschwingungen.

worin P das Gewicht des Pendels bezeichnet, J das Trägheitsmoment in Beziehung auf die durch das obere Ende des elastischen Streifens (durch dessen Mitte) rechtwinkelig zur Schwingungsrichtung gelegten Horizontalen, l den Abstand des Schwerpunktes des Pendels von jener Horizontalen, s die Länge des elastischen Streifens, μ die Summe der Trägheitsmomente der Normalschnitte jenes Streifens, jedes bezogen auf eine Gerade parallel mit der längeren Seite des Normalschnittes durch dessen Schwerpunkt gelegt, E endlich den Elasticitätscoëfficient der Substanz des Streifens.

Konisches Pendel.

Mahistre (1) bemerkt, dafs der Werth, welcher gewöhnlich für die Höhe h eines konischen Pendels angegeben werde, nämlich $h = \frac{g}{v^2}$, wo g die Beschleunigung der Schwere, v die Winkelgeschwindigkeit bezeichnet, nur eine grobe Annäherung an die Wahrheit enthalte. Zur Berechnung eines genaueren Werthes sei es erforderlich, Gewicht und Centrifugalwirkung des Pendelstabes mit in Rechnung zu nehmen, was bei Ableitung obigen Näherungswerthes nicht geschehen sei. In einer früheren Arbeit hat Mahistre (2) bewiesen, dafs die Resultante der Centrifugalkräfte eines beliebigen homogenen oder heterogenen Körpers, welcher um eine feste oder nur augenblickliche Axe rotirt, so grofs ist, als ob die ganze Masse in einem bestimmten Punkt der durch den Schwerpunkt mit der Rotationsaxe gezogenen Parallelen befestigt wäre. Auf dieser Parallelen bestimmt sich der Angriffspunkt der gedachten Resultante für einen cylindrischen Stab von der Länge l und dem Halbmesser p, wenn man die Abstände z von dem Schwerpunkt an abwärts zählt, durch den Ausdruck :

$$z = \frac{1}{2} \sin \varphi \cos \varphi \frac{\frac{1}{3} l^2 - p^2}{\rho + \frac{1}{2} l \sin \varphi},$$

(1) Compt. rend. XLII, 887; Instit. 1856, 89. — (2) Mém. de la soc. impér. des sciences de Lille [2] II.

worin φ den Winkel des schwingenden Stabes mit der Rotationsaxe bezeichnet und die Cylinderaxe im Abstand ϱ von der Rotationsaxe endigt. Wenn $\varrho = 0$ ist und p vernachlässigt werden kann, reducirt sich der obige Ausdruck auf $z = \frac{2}{3}\, l \cos \varphi$, was beweist, dafs die Resultante der Centrifugalkräfte die Cylinderaxe etwa in $\frac{1}{3}$ ihrer Länge, vom unteren, von der Rotationsaxe entferntesten Ende aus gerechnet, schneidet.

Konisches Pendel.

Mahistre bemerkt ferner, das konische Pendel bestehe gewöhnlich aus einem Sechseck, auf dessen kleineren, rechtwinkelig zur Rotationsaxe gerichteten Seiten die Stäbe rotirten, während die vier übrigen gröfseren Seiten eine Art Rhombus bildeten. Wenn nun l und p Länge und Gewicht der cylindrischen Stäbe bedeuten, welche die Kugeln tragen und bis in den Mittelpunkt der letzteren reichen, ferner ϱ den Abstand des oberen und unteren Rotationscentrums von der Axe, φ den Winkel der Stäbe mit der Axe, v die Winkelgeschwindigkeit, B das Gewicht einer Kugel, λ und μ die Länge und das Gewicht einer der unteren Seiten des Rhombus, g die Beschleunigung der Schwere, so ist nach Mahistre:

$$h = \frac{g}{v^2} \cdot \frac{l \sin \varphi}{\varrho + l \sin \varphi} + \frac{g}{v^2} \cdot \frac{p\, l + (2\, M + 3\, \mu)\, \lambda}{2\, B\, (\varrho + l \sin \varphi)} \sin \varphi$$

$$- \frac{\mu \lambda\, (\varrho + \frac{2}{3}\, \lambda \sin \varphi) + p\, l\, (\varrho + \frac{2}{3}\, l \sin \varphi)}{2\, B\, (\varrho + l \sin \varphi)} \cos \varphi,$$

aus welcher Formel man leicht auf die einfacheren Fälle zurückkommt und zugleich erkennt, dafs der oben angeführte einfachere Werth nur eine grobe Annäherung giebt.

Schwingungsbewegung unter dem Einflufs von Reibung.

Duhamel (1) hat eine scharfsinnige Theorie gegeben von der Schwingungsbewegung elastischer Körper unter dem Einflufs stetig wirkender Reibung, wie sie z. B. mittelst des Violinbogens auf Saiten, Stäbe und Platten, zur

(1) Compt. rend. XLII, 978; Instit. 1856, 198; Arch. ph. nat. XXXII, 316.

Schwingungsbewegung unter dem Einfluſs von Reibung.

Erzeugung von Transversalschwingungen, oder mittelst harzbestrichener Tuchlappen auf Stäbe zur Erzeugung von Longitudinalschwingungen ausgeübt wird. Duhamel gelangt zu dem auf alle die genannten Fälle anwendbaren Resultate, daſs der elastische Körper, nachdem er unter dem Einfluſs der stetig und in gleicher Stärke fortwirkenden Reibung eine neue Gleichgewichtslage angenommen hat, um diese Schwingungen von eben solcher Dauer vollendet, wie er bei Ausschluſs der reibenden Kraft um seine natürliche Gleichgewichtslage vollenden würde. So weit giebt Duhamel's Theorie nur eine Bestätigung längst gemachter Erfahrungen. Es ergiebt sich aber noch eine andere Folgerung, nämlich daſs bei ganz gleich bleibender Intensität der Reibung der schwingende Körper nach einiger Zeit zur Ruhe kommen müsse, wie dies bei einem Anstoſs der Fall ist, welcher einen elastischen Körper um seine natürliche Gleichgewichtslage erschüttert. Nach Duhamel bestätigte das Experiment, bei welchem durch die Reibung des anstreifenden Randes gleichförmig rotirender Scheiben Saiten in transversale, Stäbe in longitudinale Schwingungen versetzt wurden, jene Vorausbestimmung der Theorie. Eine andere Folgerung, nämlich, daſs es möglich sei, zwischen dem Druck und der Geschwindigkeit eines Violinbogens ein solches Verhältniſs herzustellen, daſs der erzeugte Ton tiefer als der Fundamentalton einer Saite beim freien Schwingen werde, wurde, nach Duhamel, gleichfalls durch das Experiment bestätigt.

Effecte an Maschinen.

Burdin (1) hat sich in einer Note über das Princip der Gleichheit zwischen den eine Maschine bewegenden Kräften und den mittelst derselben hervorgebrachten (nützlichen oder unnützen) Effecten insofern ausgesprochen, als er den Antheil hervorhob, welchen er an der ersten Begründung dieses Princips (1815) anzusprechen habe und

(1) Compt. rend. XLII, 9; Instit. 1856, 24.

als er auf die ganz allgemeine Anwendbarkeit dieses Princips hinwiefs.

Bewegung tropfbar-flüssiger Körper.

Girault (1) bemerkt, dafs man bei der Bestimmung der Bewegung einer flüssigen Masse von gegebenen Dimensionen mit den Differenzialgleichungen, welche die Bewegung und den Anfangszustand characterisiren, noch andere Bedingungen verbinde, welche sich auf die freien oder mit festen oder beweglichen Gefäfswänden in Verbindung stehenden Grenzflächen der flüssigen Massen beziehen. Indem man von dem besonderen Falle ausgeht, dafs die Punkte, welche anfangs einer der Oberflächen angehörten, auch in derselben bleiben, und wenn die Gleichung der Oberfläche durch $F(t, x, y, z) = 0$ ausgedrückt ist, gelangt man zur Bedingungsgleichung :

$$\frac{dF}{dt} + u\frac{dF}{dx} + v\frac{dF}{dy} + w\frac{dF}{dz} = 0$$

worin u, v und w die Composanten der Geschwindigkeit irgend eines Punktes der Oberfläche nach den drei Coordinatenaxen ausdrücken.

Girault zeigt nun, dafs jene Bedingungsgleichung eigentlich den Sinn, welchen man ihr beilege, nämlich dafs der betrachtete bewegliche Punkt in der Oberfläche dauernd verbleibe, gar nicht habe, sondern dafs dieselbe nur ausdrücke, dafs jedes continuirlich sich bewegende flüssige Molekül, welches zu einer gewissen Zeit auf eine jener continuirlich gedachten Grenzflächen treffe, eine Bahn beschreibe, welche ganz auf einer nämlichen Seite jener Oberfläche gelegen sei.

Caligny (2) hat eine Fortsetzung seiner hydraulischen Untersuchungen bekannt gemacht, welche sich auf die Regulatoren hydraulischer Maschinen, sowie auf die Bewegung flüssiger Fäden und Schichten bezieht.

(1) Compt. rend. XLIII, 48. — (2) Instit. 1856, 418.

Widerstand bei der Umdrehung von Scheiben in Wasser.

In einer Arbeit über den Reibungswiderstand, welche in Wasser umlaufende Scheiben erfahren, theilt J. Thomson (1) die Formel: $z = \frac{y^3 d^5}{90000}$ mit, worin d den Durchmesser der Scheibe in Fufsen, y die Anzahl der Umdrehungen in der Minute und z die Anzahl der Fufspfunde bedeuten, welche die Reibung in einer Minute absorbirt. Die Formel ist durch Experimente zwischen den Grenzen yd = 192 und yd = 518 bewährt gefunden worden. Der Coëfficient 90·000 ändert sich etwas, aber wenig, mit der Weite des Wasserbehälters, in welchem die Scheibe umläuft.

Gleichgewicht und Bewegung von Gasen. Theorie der Gase.

Zur Erklärung der physischen Eigenschaften der Gase hat A. Krönig (2) die Hypothese aufgestellt, dafs die Gase aus Atomen bestehen, welche sich verhalten wie feste, vollkommen elastische, mit gewissen Geschwindigkeiten innerhalb eines leeren Raumes sich bewegende Kugeln. Feste oder flüssige Körper sollen, den Stöfsen der Gasatome gegenüber, sich ebenfalls absolut elastisch verhalten. Die Atome sollen nicht um eine Gleichgewichtslage oscilliren, sondern mit einer Translationsgeschwindigkeit c begabt sein, vermöge welcher sie zwischen einschliefsenden Wänden hin und her geworfen werden und im freien Raume senkrecht aufwärts steigen, bis ihre Geschwindigkeit durch die Gegenwirkung der Schwere aufgehoben ist, wo sie dann wieder mit beschleunigter Bewegung herabfallen. Der Druck der Gase auf einschliefsende Wände, oder auf die Oberfläche der Erde, entspringt aus der Gesammtheit der in der Zeiteinheit durch anprallende Gasatome ausgeübten Stöfse. Krönig leitet aus diesen Hypothesen, verbunden mit der Annahme, dafs mc^2, oder die lebendige Kraft eines Atoms, nichts anderes sei, als die vom absolu-

(1) Phil. Mag. [4] XI, 474; Instit. 1856, 369. — (2) Pogg. Ann. XCIX, 315; Chem. Centr. 1856, 725; Instit. 1856, 408; Arch. ph. nat. XXXIII, 137.

ten Nullpunkt aus gezählte Temperatur, folgende Eigenschaften der Gase her : 1) das Mariotte'sche Gesetz, 2) das Gay-Lussac'sche Gesetz, 3) dafs die Masse eines Gasatoms dem spec. Gewicht des Gases proportional sei, 4) dafs der Druck der Atmosphäre auf die Erdoberfläche unabhängig von der Temperatur sei, 5) das Archimed'sche Gesetz, 6) das Graham'sche Diffusionsgesetz, 7) die gleiche und constante spec. Wärme aller Gase, bezogen auf gleiche Volumina, also 8) dafs gleiche Volumina verschiedener Gase, bei gleichem Druck und gleicher Temperatur abgemessen, gleiche Wärmemengen enthalten, 9) dafs ein Gas, welches ohne Ueberwindung eines Widerstandes sich ausdehnt, keine Temperaturveränderung erleidet, 10) dafs ein Gas bei Verrichtung äufserer Arbeit ohne Wärmezufuhr sich abkühlen, bei der Compression sich erwärmen mufs.

Theorie der Gase.

Seydlitz (1) hat Arbeiten bekannt gemacht über die Relation zwischen der Wärmecapacität, Temperatur und Dichtigkeit der Gase, soweit diese dem Mariotte'schen Gesetz folgen; über Anwendung dieser Betrachtungen auf barometrische Höhenmessung und die Bestimmung der mittleren Höhe der Atmosphäre, über die Temperaturabnahme in den Luftschichten und über die Theorie der Aequivalenz von Wärme und mechanischer Arbeit. Ein Auszug dieser Arbeiten läfst sich nicht wohl geben.

Widerstand der Luft gegen Geschosse.

In einer Untersuchung über den Widerstand, welchen die Luft den Geschossen darbietet, hat Didion (2) gefunden, dafs derselbe für beliebiges Caliber und für die gebräuchlichen Geschwindigkeiten der Geschosse durch einen Ausdruck von der Form $A\left(1+\frac{v}{r}\right).v^2$ mit hinreichender Annäherung dargestellt werden könne. A ist im Mittel aus Didion's und Anderer Beobachtungen

(1) Pogg. Ann. XCVIII, 77; XCIX, 154 u. 562. — (2) Compt. rend. XLII, 1048; Dingl. pol. J. CXLI, 275.

= 0,027, r = 0,0025 und v ist die Geschwindigkeit des Geschosses.

Ausflufsgeschwindigkeit von Gasen.

Von E. Baudrimont (1) sind vergleichende Versuche über die Geschwindigkeit angestellt worden, womit verschiedene Gase (Wasserstoffgas, leichtes und schweres Kohlenwasserstoffgas, Stickgas, atmosphärische Luft, Stickoxydgas, Sauerstoffgas, Kohlensäure und Stickoxydulgas) unter gleichem Druck aus der nämlichen Glasglocke durch ein und dasselbe kurze Capillarrohr ausflossen. Es ergab sich in Uebereinstimmung mit der Theorie (und abweichend von den früheren experimentellen Resultaten Osann's über denselben Gegenstand), dafs die Dauer des Ausflusses verschiedener Gase wie die Quadratwurzel ihrer Dichte sich verhielt. Wie Graham (2) in einer weit umfassenderen Arbeit fand, gilt dieses Gesetz, welches die Theorie für den Ausflufs durch Oeffnungen in dünner Wand (Effusion) giebt, auch für den Ausflufs von Gasen aus ganz kurzen Capillarröhren. Bei dem Ausflufs durch längere Capillarröhren (Transfusion Graham's) treten ganz andere Gesetze in Wirksamkeit, bezüglich deren wir auf die citirte Arbeit Graham's verweisen.

Verticale Bewegung der Luft in Röhren.

Von Chowne (3) sind zahlreiche Versuche über die Bewegung der Luft in cylindrischen und konischen Röhren mit verticaler Axe angestellt worden. Sämmtliche Röhren waren in einem Zimmer von 12 Fufs Länge und Breite bei 8,5 Fufs Höhe, in welchem alle Zugänge der äufseren Luft durch Fenster, Thüren, Kamin etc. sorgfältig verschlossen waren, aufgestellt. Chowne nahm, auch wenn die Luft im Zimmer durch keinen äufseren Umstand erschüttert wurde, stets einen aufwärts gerichteten Strom wahr, und zwar einen um so rascheren, je höher und weiter die Röhren waren, in konischen Röhren einen schnelleren, als in

(1) J. pharm. [3] XXIX, 266. — (2) Jahresber. f. 1850, 98. — (3) Phil. Mag. [4] XI, 227; Instit. 1856, 184.

cylindrischen. Sonderbarer Weise hörte der Strom nur dann auf, wenn die Luft durch caustischen Kalk von allem Wasserdampfgehalt befreit wurde.

Apparate. Hydraulische Apparate.

Von Morin (1) ist ein Bericht über einen von G. Basiaco vorgeschlagenen neuen hydraulischen Motor erstattet worden, auf welchen wir nicht näher eingehen, da der Apparat, aufser bei ganz untergeordneten Anwendungen, einen so geringen Nutzeffect ausgiebt, dafs er nicht wohl in Aufnahme kommen wird.

Günstiger sind die Resultate, welche Versuche mit einer von L. D. Girard (2) vorgeschlagenen Turbine, angestellt im *Conservatoire des arts et métiers*, ergeben haben. Die Turbine ist bestimmt, die mechanische Leistung von Wassermassen von sehr hohem Falle nutzbar zu machen. Der Nutzeffect war bei hohem Falle 0,76 und sank bei ganz geöffneten Schutzbrettern nicht unter 0,71.

Barometer.

Taupenot (3) hat die Vortheile hervorgehoben, welche beim Auskochen von Barometern, Manometern u. a. dadurch gewonnen werden, dafs man über dem Quecksilber mittelst der Luftpumpe einen leeren Raum erzeugt. Auch beschreibt Taupenot, wie man am zweckmäfsigsten bei der gedachten Operation zu verfahren habe.

Henry (4) hat ein Schwefelsäure-Barometer construirt, mit 240 Zoll langem und $\frac{3}{4}$ Zoll weitem Rohr. Die Feuchtigkeit ist von dem Gefäfse durch ein aufgesetztes Chlorcalciumrohr abgehalten.

Luftpumpe.

Von J. Silbermann (5) ist die Beschreibung eines neuen Hahnsystems gegeben worden, welches nach ihm nicht nur die Verdünnungs- und Verdichtungsluftpumpe in einen einzigen Apparat vereinigt, sondern auch gestattet,

(1) Compt. rend. XLIII, 134. — (2) Compt. rend. XLIII, 154; Instit. 1856, 280. — (3) Compt. rend. XLII, 1186; Instit. 1856, 227; Ann. ch. phys. [3] XLIX, 91; Pogg. Ann. C, 475; Dingl. pol. J. CXLIII, 182. — (4) Sill. Am. J. [2] XXII, 449. — (5) Compt. rend. XLII, 1051; Instit. 1856, 211; Pogg. Ann. XCVIII, 638.

Luftpumpe. das Vacuum beliebig auf vier Tellern und gleichzeitig in einem oder zwei Recipienten durch einfache oder doppelte Auspumpung herzustellen, oder in gleicher Weise die Luft zu verdichten. Ferner erlaubt die neue Einrichtung, Gasarten aus einem oder zwei Recipienten in einen oder zwei Recipienten überzufüllen und indem man die Recipienten zu je zwei verknüpft, einen oder zwei Gasströme herzustellen, was sowohl bei chemischen Analysen, als bei Untersuchungen über die physikalischen Eigenschaften der Gase von Nutzen sein kann. Auf die nähere Beschreibung selbst, welche ohne Zeichnung nur mühsam zu verstehen ist, gehen wir hier nicht ein.

Von Tate (1) sind einige neue Formen der Luftpumpe angegeben worden, welche, obwohl nur mit Einem Cylinder versehen, doch nach Art der zweistiefeligen Luftpumpen doppelt wirkend sind. Der Kanal, welcher zum Teller der Luftpumpe führt, mündet in der Mitte des Cylinders; oben und unten sind nach Aufsen sich öffnende Ventile angebracht und an der Kolbenstange befindet sich ein Doppelkolben, dessen äufserste Flächen um etwas weniger als die Hälfte der Cylinderlänge von einander abstehen. Beim Aufgange erzeugt man in der unteren Hälfte des Cylinders einen leeren Raum, in welchen in dem Augenblick, in welchem der Kolben seine höchste Stellung erreicht und mithin den Zugang von der Glocke her passirt hat, Luft aus letzterer eindringt. Beim Niedergang wird die ganze in die untere Cylinderhälfte gedrungene Luftmenge durch das untere Ventil hinausgetrieben, während die obere Cylinderhälfte sich nun mit verdünnter Luft aus der Glocke füllt u. s. w. Allerdings wird hier, da die Cylinder der zweistiefeligen Pumpe gleichsam zu einem einzigen Cylinder aneinandergesetzt sind, die Mechanik der Pumpe vereinfacht werden können. Allein der Cylinderraum wird bei

(1) Phil. Mag. [4] XI, 297. 360; Arch. ph. nat. XXXII, 146.

Luftpumpen.

Tate's Einrichtung bei jedem Hub nur zur Hälfte benutzt, und es ist anzunehmen, dafs die Kosten durch die Anfertigung eines grofsen Cylinders an der Stelle zweier halb so grofsen um ein Bedeutenderes erhöht, als durch die Vereinfachung der Mechanik vermindert werden. Bei der von Tate vorgeschlagenen Einrichtung nimmt der zu überwindende Widerstand mit zunehmender Verdünnung ab. Dasselbe läfst sich aber auch bei einer einstiefeligen Pumpe, verbunden mit der Benutzung der ganzen Cylinderlänge, bei jedem Hube erreichen (1). Auf die Rechnungen und Beispiele, welche Tate in Bezug auf seine neue Einrichtung beibringt, sowie auf einige Modificationen, welche er noch beschrieben hat, gehen wir hier nicht ein.

Physik der Erde. Dichte der Erde.

Die Untersuchung Airy's (2) über die Dichte der Erde, hergeleitet aus Pendelbeobachtungen an zwei Punkten derselben Verticalen, welche 1256 Fufs auseinander lagen, ist nun vollständig durchgeführt und ausführlich publicirt. Das Verhältnifs der Schwerkraft an den beiden Stationspunkten, welches nach einer früheren Mittheilung (3) zu $1:1+\frac{1}{19190}$ gefunden worden war, hat sich in der definitiven Redaction zu $1:1+\frac{1}{19286}$, mit einer Unsicherheit von $\frac{1}{270}$ des Ueberschusses, berechnet. Um hieraus die Dichte der Erde ableiten zu können, mufste das Relief der Gegend, in welcher der Schacht sich befand, bis auf hinreichende Entfernung hin aufgenommen werden, um daraus eine reducirte Horizontalschicht ableiten zu können. Es ergab sich, dafs die Anziehung der regelmäfsigen Substanzschale zwischen den durch die beiden Standpunkte gelegten Horizontalflächen wegen der Oberflächenbeschaffenheit des Terrains um $\frac{1}{280}$ verringert werden mufste. Bezeichnet D die mittlere

(1) Vgl. Handwörterb. d. Chemie, Artikel Luftpumpe. — (2) Pogg. Ann. XCVII, 599 aus Proceed. of the Royal Soc. VIII, 18; Phil. Mag. [4] XII, 228. — (3) Jahresber. f. 1854, 109.

Dichte der Erde.

Dichte der Erde, d diejenige der Schale (welche letztere aus zahlreichen spec. Gewichtsbestimmungen der durchsunkenen Schichten von H. Miller direct abgeleitet und gleich 2,5 gefunden wurde), so erhält man den Quotienten der Schwerkraft unten, dividirt durch die Schwerkraft oben, gleich

$$1{,}00012082 - 0{,}00017984 \frac{d}{D}$$

und nach den Pendelbeobachtungen = 1,00005185, woraus folgt :

$$D = 2{,}6266\ d = 6{,}566.$$

Dieser Werth ist gröfser als diejenigen (1), welche man aus der Ablenkung des Lothes und mittelst der Drehwage abgeleitet hat. Airy glaubt indessen, dafs die von ihm gefundene Zahl mindestens gleiche Giltigkeit mit den früher gefundenen Resultaten beanspruchen könne. In einer späteren Notiz theilt Airy (2) die an seinen Pendelbeobachtungen angebrachten Temperaturcorrectionen, sowie eine von Stokes entwickelte Formel mit, welche den Zweck hat, den Einflufs der Rotation und Ellipticität der Erde mit in Anschlag zu bringen. Die oben angeführten numerischen Resultate erleiden indessen hierdurch keine wesentliche Aenderung.

Eine andere Berechnung der Airy'schen Beobachtungen ist von S. Haughton (3) mitgetheilt worden. Nach ihm verhielt sich die Schwerkraft an der oberen zu der an der unteren Station wie 19200 : 19201. Indem Haughton die folgende Annahme macht : »Die Anziehung des Meeres und Landes, welches aufserhalb des durch den Boden des Schachtes gelegten Sphäroïdes liegt, weicht nicht merklich ab von der Anziehung einer Schale, welche äufserlich von einer ähnlichen Oberfläche begrenzt ist und eine mittlere Dichte besitzt, welche gleich ist der mittleren Dichte des

(1) Jahresber. f. 1852, 99. — (2) Phil. Mag. [4] XII, 467. — (3) Phil. Mag. [4] XII, 50; Pogg. Ann. XCIX, 332; Instit. 1856, 392.

Dichte der Erde.

aufserhalb des Sphäroids liegenden Meeres und Landes« leitet er die Ausdrücke :

$$\delta = \frac{19201}{19200}\left(1 + \frac{h}{r}\right)\Delta;\ (1) \quad \Delta = \left(1 + \frac{3\,h}{r}\right)\delta + \frac{3\,h}{r}\,\varrho \quad (2)$$

ab, worin Δ die mittlere Dichte der gesammten Erde, δ die mittlere Dichte des inneren Sphäroïds, ϱ die mittlere Dichte der sphäroïdalen Schale, $\frac{h}{r}$ das Verhältnifs der Tiefe des Schachtes zum Radius der Erde bezeichnen. Da nun h = 1260 Fufs war, so ist $\frac{h}{r} = \frac{1}{16762}$, und man erhält daher durch Elimination von δ aus (1) und (2) :

$$\Delta = \frac{1440}{541}\,\varrho. \quad (3)$$

Alles kommt nun auf die Ausmittelung der Gröfse ϱ an. Haughton geht zu diesem Zweck von den Angaben aus, dafs die mittlere Höhe der Continente über dem Meeresspiegel 1000 engl. Fufs sei, die Oberfläche von Land und Meer sich wie 1 : 2,815 verhalte; dafs die mittlere Dichte des Landes 2,75 und die Tiefe des Meeres nirgends geringer als 1200 engl. Fufs (Tiefe der unteren Station unter dem Meeresspiegel) sei. Bezeichnet L das Areal des Landes, M dasjenige des Meeres, so hat man auf den Grund des Angeführten zur Ermittelung von ϱ die Gleichung :

$$2200 \,.\, L \,.\, 2{,}75 + 1200 \,.\, M \,.\, 1 = 1200\,(L + M)\,\varrho,$$

woraus $\varrho = 2{,}059$ folgt. Dieser Werth in Gleichung (3) substituirt, giebt die mittlere Dichte der Erde

$$\Delta = 5{,}480,$$

was allerdings mit dem Mittelwerth aller seitherigen Dichtigkeitsbestimmungen weit besser übereinstimmt, als das Rechnungsresultat des Beobachters Airy selbst. Indessen scheint doch auch Haughton's Werthbestimmung von ϱ viel Unsicheres zu enthalten.

Dichte der Erde.

Von James (1) ist mitgetheilt worden, dafs aus der Ablenkung des Lothes zu »Arthur's Seat« in Schottland die mittlere Dichte der Erde = 5,14 mit einem wahrscheinlichen Fehler von ± 0,07 gefunden wurde.

Ablenkung des Lothes.

Von Pratt (2) ist die locale Ablenkung des Lothes an verschiedenen Stationen des englischen Meridianbogens zwischen Dunnose und Burleigh-Moor berechnet worden. In der bezüglichen Abhandlung giebt Pratt eine allgemein anwendbare Regel, wonach man aus gegebener Gestaltung des Terrains die Ablenkung des Lothes finden kann.

Ebbe und Fluth.

S. Haughton (3) hat eine Arbeit über das Eintreten der Ebbe und Fluth an der irischen Küste, Bache (4) hat eine Reihe von Abhandlungen über die Ebbe und Fluth an den westlichen und an den östlichen Küsten des Gebietes der vereinigten Staaten, sowie über die Gestalt der Linien gleicher Fluthzeit in der Nähe dieser Küsten publicirt.

Barometrische Höhenmessung.

Baeyer (5) ist der Ansicht, dafs die Abweichungen zwischen den barometrischen und trigonometrischen Messungen derselben Höhen, welche sich bei Anwendung der Laplace'schen Formel ergeben, am wahrscheinlichsten sich dadurch erklären, dafs in jener Formel die mittlere Temperatur der Luftschichte gleich dem Mittel aus den Temperaturen an der oberen und unteren Station genommen werde. Es könne aber bei gleichem Druck und bei gleicher Summe der Temperaturen an den Endpunkten die Höhe einer Luftsäule in der That ungleich sein, je nach der Art, wie die Temperatur von einem Endpunkt zum andern variire. Baeyer hält es daher für erforderlich, nicht die Mitteltemperatur der betreffenden Schichte als Constante, sondern die Temperatur als Function des Abstandes von der Meeresfläche in die Differenzialgleichung vor der

(1) Phil. Mag. [4] XII, 314. — (2) Instit. 1856, 162. — (3) Phil. Mag. [4] XI, 111. 428. — (4) Sill. Am. J. [2] XXI, 1. 10. 14. 22. 28. — (5) Pogg. Ann. XCVIII, 371.

Integration einzuführen. Die Differenzialgleichung ist die folgende: Barometrische Höhenmessung.

$$\log b = -N' \int \frac{dr}{(1+\alpha t)\left(1+\frac{2(r-a)}{a}\right)} + \text{Const.} \quad (1)$$

Hierin bedeuten b und t Barometerstand und Temperatur in einem Abstand r vom Mittelpunkt der Erde, α ist der Ausdehnungscoëfficient der Luft und

$$N' = \frac{1-\beta \cos 2\varphi}{4081{,}56}\left(1-\frac{2h}{R}\right),$$

worin wiederum $\beta = 0{,}0025945$, φ die geographische Breite, R den Erdhalbmesser und $h = a - R$ die Höhe der unteren Station über der Meeresfläche bezeichnen. In die Gleichung (1) führt Baeyer die Function ein, welche t abhängig von r ausdrückt, und obgleich er zuerst das Gesetz der Abnahme durch eine Reihe zweiten Grades darstellt, statuirt er doch nachträglich, dafs für Höhen unterhalb 1000 Toisen es hinreichend sei (in Uebereinstimmung mit Bessel, astron. Nachr. Nr. 356), die Wärmeabnahme der Höhe einfach proportional zu setzen, wo dann $t - t' = \delta (r - a)$ wird, wenn t die Temperatur an der oberen, t' diejenige an der unteren Station bedeutet. Das vorher unter der allgemeineren Annahme gewonnene Integral vereinfacht sich dann zu dem folgenden Ausdruck für den zu bestimmenden Höhenunterschied:

$$r - a = \left\{\left(\frac{b'}{b}\right)^{\frac{p}{N'}} - 1\right\}\frac{1+\alpha t'}{p} \quad (2), \text{ worin } p = \alpha\delta + \frac{2(1+\alpha t')}{a}$$

Wenn die im Ausdruck für N' vorkommende Höhe h der unteren Station über der Meeresfläche nicht bekannt ist, so genügt es, dieselbe aus dem Barometerstand an der unteren Station annähernd zu berechnen. Die Rechnung nach Gleichung (2) wird dann so geführt, dafs man zuerst den Höhenunterschied $r - a$ näherungsweise sucht, indem man p für einen mittleren Werth von δ' berechnet. Baeyer hat aus 20 Refractionsbeobachtungen einen solchen mitt-

Barometrische Höhenmessung.

leren Werth $\delta = - 0{,}01485$ gefunden. Mit dem genäherten r — a findet man aus der Relation

$$\frac{t - t'}{r - a} = \delta \qquad (3)$$

den genaueren Werth von δ und mittelst desselben die verbesserten Werthe von p und r — a.

Aus einer Vergleichung einer gröfseren Anzahl barometrischer Messungen, welche sowohl nach der von Baeyer entwickelten Formel, als nach der Laplace'schen berechnet wurden, mit der trigonometrischen Bestimmung des Höhenunterschiedes zwischen den nämlichen Stationen, ergiebt sich der genauere Anschlufs der nach ersterer Formel berechneten Resultate.

Wir können hier nicht auf alle interessanten und lehrreichen Bemerkungen eingehen, welche in der Arbeit Baeyer's enthalten sind, und erwähnen nur noch die von dem genannten Autor berührte Frage, warum correspondirende Barometerbeobachtungen nicht zu allen Tageszeiten gleich richtige Höhenunterschiede geben; oder inwiefern das wahre Temperaturverhältnifs einer zwischen der Horizontalebene zweier Stationen begriffenen Luftschicht zu allen Tageszeiten mit genügender Annäherung durch die Relation (3) dargestellt werden könne.

Baeyer fand aus (am Harze ausgeführten) Refractionsbeobachtungen, dafs des Morgens von Unten nach Oben Wärmezunahme stattfand, welche aber weiter oben in Wärmeabnahme überging. Da hiernach die mittlere Temperatur der Luftschicht höher war, als aus den Temperaturen an der unteren und oberen Station folgt, so mufste der Höhenunterschied aus den Barometerbeobachtungen zu klein, aus den trigonometrischen Messungen wegen der gesteigerten Refraction aber zu grofs gefunden werden, wie dies Baeyer an Beispielen nachweist. Da die hieraus entspringenden Fehler der barometrischen Bestimmung unabhängig von der Horizontalentfernung der Stationen sind, während die Fehler der trigonometrischen Bestimmung, welche das ent-

Barometrische Höhenmessung.

gegengesetzte Zeichen haben, im quadratischen Verhältnifs der Entfernung wachsen; so mufs es eine Entfernung geben, bei welcher, bei gleicher Temperaturabweichung der Luftschicht, die Fehler der barometrischen Bestimmung gleich grofs sind, daher das Mittel aus beiden dem wahren Höhenunterschied gleich sein mufs, wie Baeyer dies ebenfalls durch Beispiele belegt. — Die aus vorstehenden Betrachtungen und vielfachen Erfahrungen geschöpfte Vorschrift Baeyer's, wonach Messungen von Zenithdistanzen zum Zweck trigonometrischer Höhenbestimmung nur zwischen 10 Uhr Vormittags und 5 Uhr Nachmittags und barometrische Höhenbestimmungen nicht bei schnell wechselnder, windiger Witterung vorgenommen werden sollen, enthalten im Grunde nichts Neues.

Carlini (1) theilt kritische Bemerkungen über barometrische Höhenmessung mit, welche indessen nur Erörterungen enthalten, die von anderen Autoren im Wesentlichen schon vorgebracht worden sind. Insbesondere macht Carlini darauf aufmerksam, dafs man bei Aufstellung der Formel für die Berechnung der barometrischen Messung die Atmosphäre nicht als aus cylindrischen Luftsäulen zusammengesetzt betrachten könne, sondern dafs man sie in Elemente von der Form abgestutzter Kegel oder Pyramiden, welche sich nach Oben erweitern, zerlegt denken müsse (2). Eine zweite Bemerkung Carlini's betrifft die zu barometrischen Messungen geeigneten Tagesstunden und die Reduction einer zu beliebiger Stunde gemachten Beobachtung auf mittleren Werth. Carlini lehnt sich bei dieser Betrachtung ganz an die Erörterungen Plantamour's (3) über denselben Gegenstand an.

Apparat zur Beobachtung verticaler Luftströmungen.

Von Hennessy (4) ist ein Instrument für die Beobachtung verticaler Luftströmungen angegeben worden.

(1) Cimento III, 425. — (2) Vgl. Zech, in Astronom. Nachrichten, Nr. 965. — (3) Jahresber. f. 1855, 85. — (4) Instit. 1856, 355.

Apparat zur Beobachtung verticaler Luftströmungen.

Auf der hinteren Seite einer Windfahne ist in einer Gabel eine horizontale Axe befestigt, welche eine verticale kreisförmige Scheibe trägt. Etwa in der Mitte zwischen dem Mittelpunkt und dem Umfang dieser Scheibe geht durch dieselbe eine zweite Axe, welche an ihren Enden beiderseits rechteckige Platten trägt. Diese letzteren werden durch Pendel, die in ihrer Mitte befestigt sind, stets in horizontaler Lage erhalten, so daſs sie von auf- oder absteigenden Luftströmungen von deren verticaler Composante rechtwinkelig getroffen werden, während ein horizontaler Strom auf dieselben nicht wirken kann. Hennessy ist der Ansicht, daſs das Instrument namentlich in Gebirgsgegenden nützliche Anwendung auf die Bestimmung der Richtung der Luftströmungen finden kann.

Anemometer.

Ein die Geschwindigkeit des Windes selbst registrirendes Anemometer ist von Beckley (1) angegeben worden.

Akustik. Tonerregung durch den electrischen Strom.

Poggendorff (2) hat den Bedingungen der Tonerregung durch den electrischen Strom, welche schon mehrfach Gegenstand der Untersuchung anderer Physiker (3) gewesen ist, näher nachgeforscht. Er wandte einen durch eine Drahtspirale verlaufenden und mittelst eines Wagner'schen Hammers discontinuirlich gemachten Strom an. Ueber die vertical freistehende Rolle wurden von Oben her die zu untersuchenden Metallröhren geschoben, welche bei 5 Zoll Höhe und 2 bis 4 Zoll Durchmesser ihrer Länge nach entweder ganz offen, oder durch Löthung ganz metallisch geschlossen, oder auch nur so weit zusammengebogen waren, daſs die Ränder des Blechs einander berühr-

(1) Instit. 1856, 356. — (2) Berl. Acad. Ber. 1856, 133; Pogg. Ann. XCVIII, 193. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 156; f. 1849, 75.

Tonerregung durch den electrischen Strom.

ten. Versuche mit Platin, Kupfer, Neusilber, Zinn, Messing, Zink, Blei und Eisen ergaben das Resultat, dafs alle Metalle, das Eisen ausgenommen, keinen Ton geben, wenn sie entweder als ganz offene, oder als vollkommen geschlossene Röhren die Drahtrolle umgeben; dafs dagegen alle Metalle, auch das Eisen nicht ausgenommen, einen sehr deutlichen Ton vernehmen lassen, wenn die Ränder der Röhren blofs an einander stofsen. Der Ton ist an Stärke und Klang verschieden, je nach den Dimensionen der Röhre, nach der Natur und Elasticität ihres Materials, und nach der Intensität des Stromes.

Die Töne werden in den Metallröhren bei sich berührenden Rändern durch den in diesen Röhren entstehenden Inductionsstrom hervorgerufen (sie haben demnach eine andere Entstehung, als die trockenen Töne bei Magnetisirung von Eisen- und Stahlblechen durch einen äufseren, oder von Eisen- und Stahldrähten durch einen inneren Strom) und durch jeden Umstand verstärkt oder geschwächt, welcher jenen Strom stärker oder schwächer macht. Sie haben, nach Poggendorff, ihren Entstehungsort an den sich berührenden Rändern, indem von da Erschütterungen ausgehen, welche die Röhre in tönende Schwingungen versetzen.

Diese Töne sind demnach ein secundäres Phänomen, welches fehlen kann, wenn das Material der Röhre wenig Elasticität besitzt, diese z. B. aus Blei besteht. Das Primäre der akustischen Erscheinung ist ein trockenes Geräusch, ähnlich dem Ticken einer Taschenuhr und synchron mit den Schlägen des Stromunterbrechers. Es entsteht nur beim Oeffnen der Kette, wahrscheinlich beim Aufhören des dadurch erregten Inductionsstroms. Es wird schwächer, wenn man die Ränder des Metallcylinders gegeneinander drückt, und zwar, wie Poggendorff näher nachweist, nicht wegen der zunehmenden Zahl der Berührungspunkte, sondern wegen der bewirkten innigeren Berührung. Doch hört das Ticken nicht auf, so lange noch

irgendwo Punkte der Ränder einander lose berühren, so dafs man zwischen ihnen noch eine dünne Luftschicht annehmen kann. Poggendorff hält es nicht für unwahrscheinlich, dafs Entladungen, welche durch die dünne Luftschicht ohne Funken (da man solche im Finsteren nicht wahrnimmt, ungeachtet das Ticken fortdauert) überspringen, die Ursache des Tickens seien.

Fortpflanzung des Schalles.

Liouville (1) hat nachgewiesen, dafs sich das Integral der Gleichung :

$$\frac{d^2\varphi}{dt^2} = \frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{d^2\varphi}{dy^2} + \frac{d^2\varphi}{dz^2},$$

auf welcher die Theorie der Fortpflanzung des Schalles beruht, mittelst einer von Poisson selbst begründeten Formel, von diesem Mathematiker schon im Jahre 1807 hätte abgeleitet werden können, während derselbe auf einem anderen Wege erst 1819 zu jenem Integral gelangte. Wir gehen hier auf die rein mathematischen Entwickelungen nicht näher ein.

Saint-Venant (2) hat die übliche Ableitung der Formel für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in der Luft einer Discussion unterworfen. Er glaubt, dafs dabei ein wesentlicher Punkt bisher unberücksichtigt geblieben sei, nämlich die Ungleichheit des Druckes nach verschiedenen Seiten, welche nach allen Erfahrungen über Bewegung von Flüssigkeiten bei der Schwingungsbewegung nothwendig eintreten müsse, indem der Druck in Richtung der Oscillationen ein anderer sein müsse, als der transversale Druck. Nachdem Saint-Venant in einer längeren Erörterung gezeigt hat, dafs es am Angemessensten sei, auf die Schwingungsbewegung der Luft diejenigen Formeln anzuwenden, welche für die Bewegung starrer elastischer Körper aufgestellt worden sind, so gelangt er zu dem Ausdruck :

(1) Compt. rend. XLII, 465; Instit. 1856, 105. — (2) Instit. 1856, 212.

$$v = \sqrt{\frac{1}{\varrho}\left\{\frac{G}{3}\left(5\,\frac{c}{c'} + 4\right) - \frac{p}{3}\left(4 - \frac{c}{c'}\right)\right.}$$

Fortpflanzung des Schalles.

für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in der Luft, worin ϱ die Dichte, p den Druck der Luft, c die spec. Wärme bei constantem Druck, c' diejenige bei constantem Volum und G einen Elasticitätscoëfficienten (von Saint-Venant definirt als „*coëfficient de résistance au glissement au premier instant des déplacements*") bedeuten. Da der Werth von G aus keiner anderen Betrachtung bestimmt werden kann, Saint-Venant ihn vielmehr mittelst obiger Gleichung aus der Schallgeschwindigkeit erst ableitet (G = 6511), da mithin für die Anwendbarkeit jener Gleichung keinerlei Controle geboten ist, so gehen wir hier auf die Art ihrer Ableitung nicht näher ein. Wenn Saint-Venant der Meinung ist, dafs man vorerst bei der Newton'schen Formel für die Schallgeschwindigkeit stehen bleiben und von der Laplace'schen Correction ganz absehen solle, dafs man die corrigirte Formel aber keinesfalls zur Ableitung des Quotienten $\frac{c}{c'}$ für verschiedene Gase benutzen dürfe, so können wir nicht beipflichten, um so weniger, als die Laplace'sche Formel in Anwendung auf die Schallgeschwindigkeit in der Luft nicht, wie Saint-Venant sagt, von der Beobachtung sehr abweichende, sondern beinahe völlig übereinstimmende Werthe giebt.

Schwingung der Luft in konischen Pfeifen.

Die bereits im vorjährigen Berichte (1) kurz erwähnte Arbeit Masson's (2) über die Schwingungen der Luft in konischen Pfeifen ist nun vollständiger publicirt. Sie ist an Resultaten ärmer, als die ein halbes Jahr früher publicirte Arbeit von Zamminer (3) über denselben Gegenstand. Gegen letztere richtet Masson zahlreiche Angriffe, deren Grundlosigkeit so einleuchtend ist, dafs es überflüssig wäre, hier näher darauf einzugehen. Es ist Masson nicht

(1) Jahresber. f. 1855, 99. — (2) Ann. ch. phys. [3] XLVIII, 5. — (3) Jahresber. f. 1855, 98.

gelungen, die Lage der Knotenflächen in den konischen Pfeifen, deren Kenntnifs er für sehr wünschenswerth erklärt, zu bestimmen. Dabei ist zu bedauern, dafs Masson bezüglich der Theorie der Luftschwingungen überhaupt sich fortwährend dergestalt im Unklaren befindet, dafs er Gesetzmäfsigkeiten da sucht, wo solche nicht zu finden sind (so z. B., dafs die in der Nähe des Mundstücks befindliche verkürzte Schwingungsabtheilung in einem einfachen harmonischen Verhältnifs zur Wellenlänge stehe), und dafs er immer noch die Möglichkeit von Schwingungsabtheilungen zwischen zwei Schwingungsbäuchen, ohne dazwischenliegende Knotenfläche, behauptet.

Theorie der Combinationstöne.

Helmholtz (1) hat eine neue Theorie der Combinationstöne aufgestellt. Er wurde zu derselben geführt durch experimentelle Untersuchungen, deren Erörterung sich an die Beobachtungen über Combinationstöne von Hällström (2), sowie an diejenigen über Combinationstöne und Schwebungen von Scheibler (3) und Röber anknüpft. Hällström hatte das Gesetz aufgestellt, dafs jedesmal, wenn m und n die Schwingungszahlen der primären Töne sind, die Schwingungszahl des ersten Combinationstones m — n sei. Die Entstehung noch anderer Combinationstöne, deren Vorhandensein schon Thomas Young (4) in weit gröfserem Umfang, aber Hällström selbst bei seinen an Violinsaiten angestellten Beobachtungen wahrgenommen hatte, erklärte letzterer dadurch, dafs der erste Combinationston mit einem der primären Töne einen Combinationston zweiter Ordnung, dieser wieder einen Combinationston dritter Ordnung bilden könne u. s. f. Eine Schwierigkeit blieb aber insofern bestehen, als Hällström verhältnifsmäfsig häufig den ersten Combinationston nicht hören

(1) Pogg. Ann. XCIX, 497; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1856, 279; Arch. ph. nat. XXXIV, 141. — (2) Pogg. Ann. XXIV, 438. — (3) Pogg. Ann. XXXII, 493 bis 503. — (4) Phil. Trans. 1800, T. I, 106 bis 150.

Theorie der Combinationstöne.

konnte, während andere deutlich waren, und dafs er bei gleichem Intervall der primären Töne, aber absolut verschiedener Höhe, verschiedene Combinationstöne hörte. Helmholtz war nun der Ansicht, dafs diese Schwankungen und Abweichungen von der Theorie durch unvollkommene Reinheit in der Stimmung der primären Töne sowohl, als durch das starke Mitklingen höherer Nebentöne, welche gleichfalls zu Combinationstönen Veranlassung gaben, verursacht worden seien. Er erhielt bei Versuchen mit Violintönen inconstante und heulend klingende Combinationstöne, deren mehrere oft rasch hintereinander wechselten; namentlich war diefs bei Anwendung solcher primärer Töne der Fall, welche durch Verkürzung von Saiten auf dem Griffbret erhalten wurden. Helmholtz hielt es nach diesen Erfahrungen für erforderlich, die Combination solcher Töne zu beobachten, welche keine Obertöne haben, und welche er, da ihre Schwingungs- oder Wellenbewegung durch ein einziges Glied von der Form

$$A \sin (2 a m t + c)$$

ausgedrückt werden kann, *einfache* Töne nennt.

Als Mittel, solche einfache Töne darzustellen, bezeichnet Helmholtz die Verbindung eines Tonerregers mit einem Resonator, welche beide ungleiche Obertöne haben; und er wendete bei seinen Untersuchungen als Tonerreger Stimmgabeln an, welche in der Hand gehalten wurden, als resonanzgebende Mittel gespannte Saiten und cylindrische Luftsäulen. Da beim Anschlagen der Stimmgabeln indessen aufser den von Chladni angegebenen höheren Nebentönen auch die genaue Octave des Grundtones mitklang und die genannten Resonatoren diese ebenfalls verstärken konnten, so machte Helmholtz sie hierzu unfähig, indem er an dem schwingenden Stück der Saite eine Belastung, an der cylindrischen Luftsäule eine starke theilweise Deckung der Mündungen anbrachte, wodurch diese Schall-

Theorie der Combinationstöne.

mittel nothwendig unharmonische Oberreihen annehmen (1). Den Grund, warum die Stimmgabeldie aus der Theorie schwingender Stäbe nicht zu folgernde Octave als Oberton hören läfst, sucht Helmholtz in dem Umstand, dafs die Schwingungen derselben die Grenze überschreiten, innerhalb deren die elastischen Kräfte den Elongationen proportional sind. Es ergebe sich diefs aus ähnlichen mathematischen Entwickelungen, wie sie nach dem unten Folgenden der neuen Theorie der Combinationstöne zu Grunde gelegt werden.

Die Resonanz der Stimmgabel an den cylindrischen Luftsäulen wurde auf die gewöhnliche Art hervorgebracht, die an den Saiten so, dafs das untere Ende des Stieles der Stimmgabel mit einer sattelförmigen Fläche versehen wurde, welche nach einer Richtung concav, nach der anderen convex war. Diese Fläche wurde, nachdem die Gabel angeschlagen war, auf die Saite aufgesetzt und auf derselben fortgeführt. Wenn auf diese Weise die Gabel ein Stück der Saite abgrenzte, welches im Einklang mit derselben schwang, so trat die Resonanz ein. — Indem Helmholtz sich in jedem einzelnen Falle überzeugte, dafs die Obertöne des Tonerregers und Resonators weit genug auseinander lagen, um sich nicht merklich verstärken zu können, indem er ferner alle Anordnungen so traf, dafs Klirrtöne vermieden wurden, erhielt er aus den beiden *einfachen* primären Tönen in der That nur Einen Combinationston, wie folgende Versuche zeigen :

(1) Bezüglich der Obertöne belasteter Saiten vgl. Compt. rend. XI, 15 u. 810; Pogg. Ann. LVII, 392 u. 397; bezüglich der Obertöne theilweise gedeckter Pfeifen Pogg. Ann. XCVII, 195.

Primäre Töne		Combinationston	Schwingungsverhältnifs	
			der primären Töne	des Combinationstones
b	f_1	B	2 : 3	1
f_1	b_1	B	3 : 4	1
b	d_1	B_{-1}	4 : 5	1
d_1	f_1	B_{-1}	5 : 6	1
f_1	as_1	B_{-1}	6 : 7	1
as_1	b_1	B_{-1}	7 : 8	1
b	g_1	es	3 : 5	2
d_1	as_1	B	5 : 7	2
d_1	b_1	f	5 : 8	3
b	as_1	f	4 : 7	3

Alle entsprechen, wie man sieht, dem von Hällström aufgestellten Gesetze. Helmholtz vermochte dagegen bei Anwendung zweier Töne von Orgelpfeifen, der Sirene oder der Violine, recht wohl mehrere Combinationstöne wahrzunehmen, obwohl er, bei Anwendung der beiden ersteren Schallmittel wenigstens, den ersten Combinationston immer am Stärksten fand; z. B.

Neben den Tönen 4 und 5 den Ton 3 = 2 . 4 — 5
" " " 5 " 7 " " 3 = 2 . 5 — 7
" " " 5 " 8 " " 2 = 2 . 5 — 8
" " " 3 " 5 " " 1 = 2 . 3 — 5

Helmholtz glaubt sich daher, nachdem er noch nachgewiesen, dafs die aus Scheibler's Theorie herzuleitenden Combinationstöne höherer Ordnung zweier einfacher primärer Töne jedenfalls nur aufserordentlich schwach, also unter den gewöhnlichen Umständen gar nicht wahrnehmbar sein könnten, berechtigt, als Resultat seiner Untersuchung auszusprechen: dafs einfache Töne nur solche tiefere Combinationstöne deutlich hören lassen, deren Schwingungszahl gleich der Differenz der Schwingungszahlen der primären Töne ist, und dafs, wenn andere Combinationstöne daneben existiren, diese zu schwach sind, um bei mäfsiger Stärke der primären Töne hörbar zu werden. Wenn bei zusammengesetzten Tönen Combinationstöne höherer Ordnung oft sehr deutlich auftreten, so sind diese für Combinationstöne der höheren Beitöne zu erklären.

Theorie der Combinationstöne.

Durch die unten mitzutheilenden theoretischen Entwickelungen wurde Helmholtz auf die Möglichkeit der Existenz noch anderer Combinationstöne aufmerksam, deren Schwingungszahl nicht gleich der *Differenz*, sondern gleich der *Summe* der Schwingungszahlen der primären Töne sei. Wie Helmholtz bemerkt, gelang es ihm, auch in einigen Fällen bei Anwendung von Stimmgabeln, jene »*Summationstöne*« wahrzunehmen; wie z. B.

Primäre Töne		Summationston	Schwingungsverhältniſs der primären Töne	Schwingungsverhältniſs des Summationstones
b	f_1	d_2	2 : 3	5
f_1	b_1	as_2	3 : 4	7
b	d_1	c_2	4 : 5	9

Weit deutlicher waren die Summationstöne bei Orgelpfeifen hörbar, namentlich wenn man das Ohr den Mundstücken näherte. Die höheren Beitöne sind in diesem Falle, wie Helmholtz nachweist, von keinem störenden Einflusse. Am besten aber erklangen sie bei Anwendung der von Dove (1) modificirten Opelt'schen Sirene, und Helmholtz giebt an, in diesem Falle sogar Summationstöne zweiter Ordnung wahrgenommen zu haben; z. B.

aus dem Ton 2 und 3 den S.-ton $7 = 2 . 2 + 3$
und $8 = 2 . 3 + 2$
» » » 3 » 4 den S.-ton $10 = 2 . 3 + 4$
» » » 5 » 6 » » $16 = 2 . 5 + 6$
» » » 4 » 5 » » $14 = 2 . 5 + 4$

In der Begründung seiner neuen Theorie unterscheidet Helmholtz zunächst den *einfachen Ton*, welchem der einfache Wellenzug entspricht, von dem *Klang*, welcher aus der Verbindung mehrerer einfacher Wellenzüge hervorgehen kann, unter welchen einer, dem Grundton entsprechend, vorherrscht, während die den verschiedenen Beitönen entsprechenden einfachen Wellenzüge an Stärke gegen jenen zurücktreten. Sodann geht Helmholtz von der Definition des Tones aus, welche Ohm (2) gegen See-

(1) Jahresber. f. 1851, 123. — (2) Pogg. Ann. LIX, 497; LX, 449; LXII, 1; LXIII, 358 u. 368.

Theorie der Combinationstöne.

beck aufrecht erhalten hat und wonach nur der einfache Wellenzug zu der Formirung des einzelnen Tones beiträgt und das Ohr aus dem combinirten Klange alle einfachen Wellenzüge gesondert als einfache Töne vernimmt. Allerdings sind hiernach Combinationstöne gar nicht möglich, so lange die einzelnen Wellenzüge in der Luft ohne gegenseitige Störung sich übereinander legen, da das Ohr die Composanten einzeln vernimmt, also nicht auch den Eindruck einer Resultante aufserdem noch haben kann. — Endlich erhebt Helmholtz gegen die Ansicht, dafs Stöfse oder Schwebungen und Combinationstöne eigentlich das nämliche Phänomen seien und nur die Häufigkeit der Wiederkehr von Coïncidenzen der componirenden Schwingungen den Unterschied ausmache, Einwand, indem er sich darauf beruft, dafs wenn die Differenz der Schwingungszahlen beider Componenten im Verhältnifs zu diesen Zahlen beträchtlich sei, die Aehnlichkeit in der Aufeinanderfolge von Coïncidenzen im resultirenden Wellensystem gar nicht mehr bestehe.

Der Umstand, dafs die Combinationstöne nur bei starken primären Tönen auftreten und ihre Intensität in weit rascherem Verhältnifs zu wachsen scheint, als diejenige der primären Töne, veranlafste Helmholtz zu der Hypothese, dafs Combinationstöne wesentlich durch das Zusammenwirken solcher Schwingungen bedingt seien, für welche das Gesetz der Proportionalität zwischen Elongation der schwingenden Theilchen und elastischer Reaction nicht mehr gelte, und in Folge davon der Satz der einfachen Superposition der beiden primären Wellensysteme nicht mehr anwendbar sei. In der That zeigt Helmholtz, dafs wenn die Amplituden der Schwingungen so grofs werden, dafs die Quadrate der Verschiebungen einen merklichen Einflufs auf die Gröfse der Bewegungskräfte gewinnen, dafs dann neue Systeme einfacher Schwingungsbewegungen entstehen, deren Schwingungsdauer derjenigen der bekannten Combinationstöne entspricht.

Theorie der Combinationstöne.

Ist die Masse des beweglichen Punktes m, seine Entfernung von der Gleichgewichtslage zur Zeit t gleich x, und nimmt man an, die Kraft k, welche ihn in jene Lage zurückzuführen strebt, sei $k = ax + bx^2$, und üben endlich auf den beweglichen Massenpunkt zwei Wellenzüge einen periodisch veränderlichen Druck f sin (pt) und g sin (qt + c) aus, so ist die Bewegungsgleichung des Massenpunktes:

$$-m \frac{d^2x}{dt^2} = ax + bx^2 + f \sin(pt) + g \sin(qt + c) \quad (1)$$

Indem Helmholtz diese Gleichung durch eine Reihe integrirt und den sich ergebenden Eigenton des Massenpunktes, der nicht von Dauer sein kann, vernachlässigt, erhält er zunächst aus dem ersten Glied der Reihe:

$$x_1 = u \sin(pt) + v \sin(pt + c) \quad (2)$$

worin u und v Constante sind, die sich aus der Rechnung selbst bestimmen. Dieser Ausdruck zeigt, dafs der schwingende Punkt zunächst die beiden erregenden Töne wiedergiebt. Ferner ergiebt sich aus dem zweiten Glied der Reihe:

$$x_2 = \frac{bu^2}{2(4mp^2 - a)} \cos 2pt - \frac{bv^2}{2(4mq^2 - a)} \cos 2(qt + c)$$

$$+ \frac{buv}{m(p-q)^2 - a} \cos \left\{(p-q)t - c\right\} + \frac{buv}{m(p+q)^2 - a} \cos\left\{(p+q)t + c\right\}$$

also Töne von den Schwingungszahlen:

$$\frac{2p}{2\pi},\ \frac{2q}{2\pi},\ \frac{p-q}{2\pi},\ \frac{p+q}{2\pi}.$$

Die beiden ersten sind höhere Nebentöne der primären Töne; der dritte ist ein Differenzcombinationston erster Ordnung, der vierte ein Summationscombinationston. Daraus, dafs im Ausdruck der Amplitude der Combinationstöne als Factor das Product uv der Amplituden der primären Töne vorkommt, folgt in Uebereinstimmung mit der Erfahrung, dafs die Combinationstöne bei sehr schwachen primären Tönen unhörbar sind, bei Verstärkung der primären Töne aber in stärkerem Verhältnisse, als diese, wachsen müssen.

Aus dem dritten Glied der Reihe ergeben sich Töne von den Schwingungszahlen

Theorie der Combinationstöne.

$$\frac{p}{2\pi},\ \frac{q}{2\pi},\ \frac{3p}{2\pi},\ \frac{3q}{2\pi},\ \frac{2p \pm q}{2\pi},\ \frac{p \pm 2q}{2\pi},$$

von welchen die letzteren die Differenz- und Summationstöne zweiter Ordnung bedeuten. Ihre Amplituden sind in Beziehung auf u und v von dritter Dimension, also kleine Gröfsen dritter Ordnung, wenn u und v kleine Gröfsen von der ersten Ordnung sind. — In dieser Weise lassen sich die Schlüsse bis zur n^{ten} Ordnung erweitern.

Noch macht Helmholtz darauf aufmerksam, dafs das Quadrat der Elongation nur dann Einflufs auf die Bewegungen haben könne, wenn der betreffende Massenpunkt unsymmetrisch befestigt sei; das Trommelfell entspreche gerade dieser Bedingung sehr gut; und aus Scheibler's Versuchen über Schwebungen lasse sich nachweisen, dafs zwei Schallwellenzüge verschiedene Empfindungen im Ohre erregen, wenn die Elongationen der Lufttheilchen in denselben in entsprechenden Zeitpunkten gleiche Gröfse, aber entgegengesetzte Richtung haben.

Ferner giebt Helmholtz an, seine mathematische Untersuchung, welche er nur in Beziehung auf einen Massenpunkt mitgetheilt hat, auch auf Systeme von Massenpunkten, zwischen welchen elastische Kräfte wirken, ausgedehnt und auch für diesen Fall die Entstehung von Differenz- und Summationstönen erster und höherer Ordnung gefunden zu haben.

Am Schlusse seiner Arbeit beschreibt der genannte Forscher noch einen Versuch, durch welchen die Entstehung von Summationstönen aus primären Sirenentönen objectiv, mittelst der Schwingungen und Sandfiguren einer gespannten Membran, nachgewiesen wurde.

Th. Renz und A. Wolf (1) haben Beobachtungen

Schallintensität.

(1) Pogg. Ann. XCVIII, 595; Archiv für physiologische Heilkunde, 1856, 185.

Schall-intensität.

gemacht über die Fähigkeit des Ohres, Unterschiede in der Schallstärke aufzufassen. Sie wählten als Schallquelle das Ticken einer Taschenuhr, welche auf einem horizontalliegenden getheilten Stabe in verschiedene Entfernungen von dem Ohre gebracht werden konnte. Es war überdies die Anordnung getroffen, dafs nur durch die Luft ein merklicher Schalleindruck zum Ohre gelangen konnte. Während der Beobachter das Ohr an der betreffenden Stelle des Apparates anlehnte, wurden kleinere oder gröfsere Veränderungen in dem Abstand der Schallquelle vorgenommen und der Beobachter mufste angeben, in welcher von zwei aufeinander folgenden Lagen ihm der Schall am Stärksten zu sein schien. Da die Stärke des Tickens in der kurzen Zeit zwischen den beiden Lagen sich nicht wohl geändert haben konnte, so konnte die Schallstärke dem Quadrat des Abstandes umgekehrt proportional gesetzt werden. Es ergaben sich, wenn man das Mittel aus den Beobachtungsreihen der beiden Beobachter nimmt, folgende Resultate :

Relative Schallstärke	Das Urtheil war in 100 Fällen		
	richtig	unentschieden	falsch
1000 : 919,5	56 mal	29 mal	15 mal
1000 : 846	85 „	9 „	6 „
1000 : 778	89 „	5 „	6 „
1000 : 716	100 „	—	—

Werden demnach zwei Schallgröfsen von absolut geringer Intensität unmittelbar nacheinander wahrgenommen, so wächst die Sicherheit des Urtheils mit zunehmender Differenz in der Art, dafs bei dem Verhältnifs von 100 : 72 kein Irrthum und keine Unentschiedenheit im Urtheil mehr vorkommt, während bei dem Verhältnifs von 100 : 92 die Zahl der richtigen Entscheidungen nur um ein Geringes die Zahl der unentschiedenen und falschen übertrifft. Der eine Beobachter unterschied schärfer, wenn der erstgehörte Schall der stärkere war, der andere im entgegengesetzten

Schall-intensität.

Falle. Was Renz und Wolf bezüglich neuerer Erfahrungen, wonach der Schall auf hohen Bergen keineswegs schwächer als in der Tiefe vernommen werde, bemerken, bedarf insofern der Ergänzung, als zur Erklärung dieser von Renz und Wolf für paradox erklärten Erscheinung sicher nicht allein die Ruhe der Umgebung, sondern sehr wesentlich auch die reine, homogene Beschaffenheit der Luft in Anschlag zu bringen ist, welche in der Tiefe durch Temperaturungleichheiten und Feuchtigkeit mannichfach gestört ist. Es erinnert dies an Humboldt's Beobachtung der gröſseren Tragweite des Schalles zur Nachtzeit in der tropischen Zone.

Von Schafhäutl (1) ist ein Instrument für die Messung der Schallstärke angegeben worden. Dasselbe besteht im Wesentlichen aus einer horizontal gerichteten Platte von Spiegelglas, gegen welche das Ohr mit groſser Genauigkeit immer wieder in die gleiche Position gebracht werden kann. Aus einer Glasröhre, welche in etwas geneigter Lage angebracht ist, fallen aus einer Höhe, welche nach Belieben abgeändert und auf's Schärfste gemessen werden kann, Schrotkörner von genau gleicher Gröſse und von nur wenig geringerem Durchmesser, als das Lumen der Glasröhre groſs ist, auf die Glasplatte herab. Eine besondere Vorrichtung gestattet dem Beobachter, den Strom der Schrotkörner flieſsen zu lassen, oder nach Belieben einzuhalten, sowie auch ein der unteren Oeffnung der Kugelröhre gegenüber gestelltes Metallplättchen bewirkt, daſs die Schrotkörner senkrecht herabfallen müssen. Die Raschheit, womit sie einander folgen, hängt von der Neigung ab, welche man der Kugelröhre gegen den Horizont giebt. — Für die Messung geringer Schallintensitäten dienen anstatt der Schrotkörner Elfenbein- und Korkkügelchen. — Immer ist das so hergestellte Schallmaſs dem Product aus dem

(1) Abhandl. der königl. bayerischen Academie der Wissenschaften, II. Classe, VII. Bd., 2. Abtheil.

Schall-Intensität.

Gewicht des fallenden Körpers in seine Endgeschwindigkeit, also seinem Bewegungsmomente proportional. Schafhäutl fand, dafs er den Schall, welchen ein 1 Milligramm schweres Korkkügelchen beim Herabfallen von 1 Millimeter Höhe erzeugte, des Nachts bei vollkommener Ruhe eben noch wahrnehmen konnte, und er nahm darum das Milligrammmillimeter $= \sqrt{2g}$ als akustische Dynamis, als Einheitsmafs für Schallstärken überhaupt an.

Mufs man daher, um den Schall des Phonometers demjenigen einer gegebenen Schallquelle in bestimmter Entfernung e derselben gleich zu machen, Kugeln von dem Gewicht M durch eine Höhe H herabfallen lassen, so ist die Stärke J der gegebenen Schallquelle, auf die Einheit der Entfernung reducirt:

$$J = \frac{M \sqrt{2\,gH}}{\sqrt{2\,g}} \,.\, e^2$$

Da sich der Ton des Phonometers nicht zur Vergleichung mit jedem beliebigen andern Tone eignet, zudem das Phonometer nicht leicht transportabel ist; so giebt Schafhäutl noch einen Hülfsapparat an, welcher das Mittelglied zur Vergleichung beliebiger Schallquellen mit dem Phonometer abgeben soll. Derselbe besteht aus einer durchschlagenden Zunge mit Windlade, welche mit einem Quecksilbermanometer versehen ist und entweder durch ein Cylindergebläse, oder durch Anblasen mittelst der Lunge ihre comprimirte Luft erhält. Bei der letzteren Einrichtung ist das Instrument transportabel. Demselben Stand des Quecksilbermanometers, welcher von dem Anblasenden selbst mittelst einer geeigneten Loupe abgelesen werden kann, entspricht die nämliche Schallstärke. — Anwendungen der beschriebenen Mefswerkzeuge hat Schafhäutl zwar angedeutet, aber von ihm selbst ausgeführte noch nicht mitgetheilt.

Optik. Phosphorescenz.

Bezüglich der von Schnetzler (1) geäufserten Ansicht, dafs das Leuchten von *Lampyris noctiluca* auf der Verbrennung von freiem Phosphor beruhe, welcher in fette Substanzen eingemengt in jenem Thiere vorkomme, hat zwischen Blanchet (2) und Schnetzler (3) eine Discussion stattgefunden. Ersterer stellt die Möglichkeit des Vorkommens freien Phosphors in Abrede und schreibt das Leuchten einer langsamen Verbrennung fetter Materien zu, während letzterer die Möglichkeit und Wahrscheinlichkeit des Vorkommens freien Phosphors aufs Neue zu begründen sucht.

Eine starke Phosphorescenz des Schnee's ist von Ghaye (4) beobachtet worden.

Photometer und Polarimeter.

Von H. Wild (5) ist die Beschreibung und die Theorie eines Instrumentes mitgetheilt worden, welches sowohl als Photometer, wie als Polarimeter dient, und in ersterer Anwendung eine Vergleichung der Intensitäten bis auf die Grenze von $\frac{1}{300}$ bis $\frac{1}{1000}$ gestattet, während diejenigen Photometer, welche die Beurtheilung gleicher Helligkeit zweier erleuchteten Flächen erfordern, nach Bouguer nur eine Genauigkeit von $\frac{1}{64}$, nach neueren Bestimmungen von Masson (6) höchstens nur bis zu $\frac{1}{100}$ oder $\frac{1}{120}$ geben. Wir müssen uns hier auf die Angabe des Princips des neuen Apparates beschränken, da eine detaillirte Beschreibung ohne Figur kaum ausführbar wäre und auch für die Mittheilung der gründlichen theoretischen Erörterungen der Raum fehlt. Die beiden zu vergleichenden Lichtquellen senden durch gleich grofse Diaphragmen Strahlenbündel auf zwei aus Parallelplatten gebildete Glassätze A und B unter dem Polarisationswinkel. Das von A reflectirte Licht der Quelle Q erleidet an dem mit A parallel gestellten

(1) Jahresber. f. 1855, 106. — (2) Arch. ph. nat. XXXI, 213. — (3) Arch. ph. nat. XXXI, 215. — (4) Instit. 1856, 228 aus dem Bull. de l'Acad. Royale de Belgique XXIII, 256; Cimento III, 438. — (5) Pogg. Ann. XCIX, 235. — (6) Ann. ch. phys. [3] XIV, 129; im Ausz. Pogg. Ann. LXIII, 158.

Photometer und Polarimeter.

Glassatz B eine zweite Reflexion und kommt zur Deckung mit dem durch B gegangenen Antheil des von der Quelle Q′ herkommenden Strahlenbündels. Das erstere Lichtbündel ist vollkommen in der Einfallebene, das zweite theilweise senkrecht zur Einfallebene polarisirt. Beide treffen vereint auf eine doppelbrechende Krystallplatte sammt Analysator, so dafs der Beobachter, wenn die beiden vereinten Lichtbündel theilweise polarisirtes Licht repräsentiren, Interferenzlinien wahrnimmt, welche nur dann verschwinden, wenn die polarisirten Antheile in beiden componirenden Lichtbündeln an Intensität gleich sind, so dafs sie zusammen natürliches Licht repräsentiren. Wild hat nun in den Weg der von der Quelle Q′ kommenden Strahlen einen Glassatz C eingefügt, dessen Neigung gegen diese Strahlen beliebig geändert und an einem Theilkreis gemessen werden kann. Mit Hülfe dieses Glassatzes kann die Intensität des polarisirten Antheils des durch B gehenden Strahlenbündels so modificirt werden, dafs es nach der Vereinigung mit dem an A und B reflectirten Bündel sich mit diesem zu natürlichem Lichte neutralisirt. Man braucht nur die Incidenz der Strahlen an dem Glassatze C so lange zu ändern, bis im Polariscop die Interferenzstreifen völlig verschwunden sind. Aus dem Brechungscoëfficienten des zu den Glassätzen verwendeten Glases, aus der unveränderlichen Incidenz an den Glassätzen A und B, sowie aus der jedesmal zu messenden Incidenz an dem Glassatz C, und aus der Plattenzahl kann berechnet werden, welcher aliquote Theil des von den Quellen Q und Q′ ausgegangenen Lichtes das in das Polariscop gelangende polarisirte Licht ist (das von A und B reflectirte Licht ist in der Einfallebene, das durch C und B gegangene ist senkrecht zur Einfallebene polarisirt), und da beim Neutralpunkt des Polariscops die polarisirten Lichtmengen gleich sind, so folgt aus jener Rechnung auch das Verhältnifs der ursprünglichen Intensitäten. Die Grundlage für die Rechnung bilden die für den Fall von 2 n reflectirenden Flächen erweiterten Fresnel'schen Intensi-

tätsformeln des reflectirten Lichtes, wie diese von Clausius (1) sowohl, als von Provostaye und Desains (2) abgeleitet worden sind.

Photometer und Polarimeter.

Verwickelter ist die Theorie des Apparates als Polarimeter. Es sei J^2 die Intensität des natürlichen Lichtes einer Lichtquelle, P^2 die Intensität des im Azimut β polarisirten Antheils derselben Quelle, und es haben J_1^2, P_1^2, und β_1 dieselbe Bedeutung für eine zweite Quelle, so sind β und β_1, sowie die Verhältnisse $\frac{J_1^2}{J^2}$, $\frac{P^2}{J^2}$, $\frac{P_1^2}{J_1^2}$ die zu bestimmenden Gröfsen, wozu 5 Gleichungen, resp. 5 Beobachtungen erfordert werden.

Wenn der Glassatz B ganz weggelassen wird, so erhält der Beobachter am Polariscop das von der Quelle Q′ kommende Lichtbüschel, nachdem es den Glassatz C durchdrungen hat, gesondert. Wenn nun dieses Lichtbüschel neben gemeinem Licht noch einen Antheil im Azimut β polarisirten Lichtes enthält, so ist es nicht möglich, durch Drehung des Glassatzes C einen Neutralisationspunkt für das Ringsystem der senkrecht zur Axe geschnittenen Kalkspathplatte, welche Wild zunächst in seinem Polariscop angewendet hatte, zu erreichen. Welches Verhältnifs man auch den bei dem Durchgang durch C polarisirten Composanten geben möge, die aus dem anfänglich polarisirten Lichte hervorgegangenen Composanten treten nach dem Durchgang durch C wieder, da sie einerlei Phase haben, zu einem in irgend einem Azimut geradelinig polarisirten Strahle zusammen und dieser erzeugt Farben im Kalkspathe. Man kann aber in diesem Falle dennoch einen Neutralisationspunkt erreichen, wenn man anstatt der Kalkspathplatte ein gespaltenes Gypsblättchen, oder ein System zweier gekreuzter, unter 45° zur optischen Axen geschnittener Quarzplat-

(1) Crelle's Journ. der reinen und angewandten Mathematik XXXVI. — (2) Jahresber. f. 1850, 71.

Photometer und Polarimeter.

ten als Polariscop anwendet. Die Farben verschwinden, wenn mit jener schliefslich resultirenden Polarisationsebene ein Hauptschnitt eines der letztgenannten Polariscope parallel gerichtet wird. Ist der ganze Apparat um das von der Lichtquelle kommende Strahlenbündel als Axe drehbar, so dafs die Einfallebene am Glassatze C mit der Polarisationsebene des in der Quelle Q′ enthaltenen polarisirten Antheils zusammenfällt, so erhält man für eine bestimmte Incidenz am Glassatze C einen Neutralisationspunkt, einerlei, ob man die Kalkspathplatte, oder eines der anderen Polariscope mit beliebigem Azimut des Hauptschnittes anwendet.

Wild giebt daher folgende Vorschrift für die Bestimmung von β, β_1, P^2 und $P_1{}^2$: Ist das Polarimeter um die Sehaxe drehbar, so bestimme man mittelst eines Polariscops die Polarisationsebene des einfallenden Lichtes, und drehe dann den Apparat, bis die Einfallebene auf C mit derselben zusammenfällt. So sind die Werthe von β für beide Lichtquellen zu bestimmen. Aus dem in dieser Stellung beobachteten Neutralisationswinkel (wobei auch die Kalkspathplatte dienen kann) berechnet man mit Hülfe der für den Glassatz erweiterten Fresnel'schen Formeln die Quotienten

$$\frac{P^2}{J^2} \text{ und } \frac{P_1{}^2}{J_1{}^2}.$$

Wenn aber eine Drehung des Apparates um die Sehaxe nicht möglich ist, so wählt man eines der anderen angeführten Polariscope, giebt dem Hauptschnitt ein bestimmtes Azimut, z. B. von 45°, und beobachtet dann den Neutralisationswinkel und zugleich mittelst eines Polariscops das Azimut β. Zur Berechnung der Werthe von $\frac{P^2}{J^2}$ in diesem Falle hat Wild gleichfalls die erforderlichen Formeln mitgetheilt. Desgleichen endlich die Formeln, welche zur Berechnung des Verhältnisses $\frac{J^2}{J_1{}^2}$ dienen, welche indessen nur unter gewissen beschränkenden Bedingungen des

Versuches anwendbar werden; nämlich 1) dafs die Polarisationsebenen des von Q und Q′ herkommenden Lichtes der Einfallebene auf C parallel sind, oder 2) dafs das von Q′ herkommende Licht parallel jener Einfallebene, das von Q kommende senkrecht dazu polarisirt ist, oder endlich 3), wenn man Gypsblättchen oder Quarzplatten als Polariscop anwendet und den Hauptschnitt ins Azimut 45° stellt, dafs die Polarisationsebene wenigstens einer der beiden zu vergleichenden Quellen mit der Einfallebene an C parallel sei.

Wir folgen Wild nicht in der näheren Beschreibung des Apparates, in der Erörterung über die Bestimmung des Brechungsverhältnisses der Glasplatten, welche er nach der vom Duc de Chaulnes angegebenen Methode, sowie durch Messung des Polarisationswinkels ausführte, sowie endlich nicht in der sehr gründlichen Discussion der Fehler des Apparates (unter welchen vorzugsweise die Lichtabsorption in den Glassätzen in Betracht kommt) und seiner Leistungsfähigkeit. Dagegen sollen noch in aller Kürze zwei von Wild gemachte Anwendungen seines Apparates Erwähnung finden.

Die erste Anwendung betrifft die Bestimmung der Lichtabsorption in reinem Wasser. Dieselbe ergab sich aus vergleichenden photometrischen Bestimmungen (bei welchen zuerst zwei Lichtquellen an sich verglichen, dann in den Weg der Lichtbündel Wassersäulen von ungleicher Länge eingeschaltet wurden) ungleich, je nach der Feinheit des Papiers, durch welches das Wasser vor dem Versuche filtrirt worden war. Bezogen auf 1 Pariser Zoll als Einheit des Weges, war der Absorptionscoëfficient:

bei feinstem Filtrirpapier	0,9939
bei mittelfeinem Filtrirpapier	0,9885
bei grobem Filtrirpapier	0,9883

Die zweite Anwendung des Apparates bestand in einer Bestimmung der Polarisationsmenge des vom unbewölkten Himmelsgewölbe reflectirten Sonnenlichtes. Wild liefs bei

Photometer und Polarimeter.

diesen Bestimmungen die Einfallebene am Glassatze C mit der ursprünglichen Polarisationsebene zusammenfallen, und er fand für das Verhältnifs $\frac{P^2}{J^2}$ folgende Werthe :

Winkelabstand von der Sonne nach Norden	$\frac{P^2}{J^2}$	Winkelabstand von der Sonne nach Norden	$\frac{P^2}{J^2}$
20°	0,0289	100°	1,7516
30°	0,0946	110°	1,2283
40°	0,1910	120°	0,7076
50°	0,3791	130°	0,3878
85°	1,8186	140°	0,1866
90°	1,9436	150°	0,0726

Die Beschaffenheit der Localität hinderte Wild, der Sonne, sowie dem antisolaren Punkte, auf 20° bis 30° nahe zu kommen. Bei 90° erreicht das polarisirte Licht ein Maximum und ist hier beinahe doppelt so stark, als der Antheil an unpolarisirtem Lichte. Die Sonne und der antisolare Punkt sind neutral, und ebenso Kreise, welche je nach dem Stande der Sonne 7° bis 15° von diesen Punkten abstehen. Die Polarisationsebenen des Lichtes aufserhalb und innerhalb jener Kreise stehen senkrecht aufeinander.

Beugung des Lichtes.

Zu der im vorjährigen Berichte (1) ihren Resultaten nach mitgetheilten Arbeit von Quet über die Beugungserscheinungen an mehreren hintereinander gestellten Schirmen mit geraden Rändern, ist nun die mathematische Analyse (2) erschienen. In einer neuen Arbeit hat Quet (3) die Beugungserscheinungen durch eine enge Spalte und im Schatten eines opaken Drahtes genauer untersucht, als dies bis jetzt geschehen war. Bezüglich der Beugung durch eine enge Spalte hat Quet gezeigt, dafs die Fransen, welche innerhalb der konischen Projection der Spalte, d. h. des Kegels, welcher den Lichtpunkt zur Spitze und die Spalte zum Querschnitt hat, verlaufen, die sogenannten

(1) Jahresber. f. 1855, 114. — (2) Ann. ch. phys. [3] XLVI, 385. — (3) Compt. rend. XLIII, 288; Instit. 1856, 287; Pogg. Ann. XCIX, 329; ausführlicher Ann. ch. phys. [3] XLIX, 385 u. 417. (1857.)

inneren Fransen, zwar hyperbolisch gestaltet sind, daſs aber diese hyperbolischen Bogen Orte abwechselnder Maxima und Minima sind, was früher nur für die centrale Franse in der Nähe des Schirms erkannt worden war. Die in dem geometrischen Schatten gelegenen (äuſseren) Fransen haben dagegen jenen Character nicht. Annähernd kann das angezeigte Verhalten der Fransen, wie Quet bewiesen hat, durch folgendes Theorem abgeleitet werden. Wenn man die Fransen, welche von jedem Rande der Spalte für sich hervorgebracht werden, ihrer Lage und Intensität nach construirt und darauf in jedem Punkte die Intensitäten dieser beiden theoretischen Fransensysteme addirt, so hat man approximativ, bis auf eine Constante, die Intensität des Lichtes, wie es durch die ganze Spalte nach diesem Punkte gelangt.

Bezüglich des zweiten Problems zeigt Quet, daſs die inneren hellen Fransen im Schatten eines opaken Drahtes sich genau nach Hyperbeln fortpflanzen, deren Brennpunkte auf entgegengesetzten Rändern des Drahtes liegen und deren reelle Axen gleich einer ganzen Anzahl von Wellen sind. Während ihre Lage ganz unabhängig von der Entfernung des Lichtpunktes ist, verhält sich dies nicht so bezüglich der inneren dunkeln Fransen. Diese sind zwar an solchen Punkten, deren Entfernungen von der Lichtquelle aus über den einen und über den andern Rand des Drahtes gerechnet, die directe Bahn um eine merklich beträchtlichere Gröſse als eine Viertelwelle übertreffen, auch Hyperbeln von der vorher angegebenen Lage, nur daſs ihre reellen Axen gleich einer ungeraden Anzahl von Halbwellen sind, und in diesem Theile sind die dunkeln Fransen auch unabhängig von der Lage des Lichtpunktes; dies ändert sich aber in der Nähe der geometrischen Schattengrenze. Auch weichen die äuſseren Fransen merklich ab von der Form der gewöhnlichen, durch einen einzigen Rand erzeugten Beugungsfransen.

Beugungserscheinungen.

Von H. Meyer (1) sind die Beugungserscheinungen besprochen worden, welche man beobachtet, wenn man auf eine Glasplatte einen Tropfen Wasser oder einen dunkelen Fleck bringt und dann nach einer entfernten Lichtquelle sieht, indem man die Glasplatte nahe vor das Auge hält. In einer zweiten Abhandlung behandelt H. Meyer (2) ausführlichst die Beugung des Lichtes am Rand der Pupille und die Modification, welche nach ihm die Beugungsfransen durch die sphärische Abweichung im Auge erleiden, je nachdem der leuchtende Punkt, welcher als Lichtquelle dient, sich weiter vom Auge, oder näher an demselben befindet, als die deutliche Sehweite.

Serge de Birkine (3) hat beobachtet, dafs, wenn man sich mit einem horizontal gehaltenen Stabe, dessen auf die Erde fallender Schatten an und für sich nichts Aufsergewöhnliches darbietet, in der Richtung nach der Sonne zu fortbewegt, in der Axe des Schattens ein heller Streif sichtbar wird, welcher verschwindet, sobald man wieder stille steht. Eine Erklärung des Phänomens hat Serge de Birkine nicht gegeben.

Anwendung der Elasticitätstheorie auf die Verbreitung des Lichtes.

Saint-Venant (4) hat die Schwierigkeiten hervorgehoben, auf welche man stöfst, wenn man die in der Theorie der Elasticität aufgestellten Gleichungen auf die Fortpflanzung des Lichtes angewendet. Bezüglich der Verbreitung des Lichtes in doppelbrechenden (nicht isotropen) Substanzen gelange man zu dem Satze, dafs die ebenen Wellen sich nicht in allen Richtungen mittelst Oscillationen parallel der Wellebene fortpflanzen können. Wollte man den Parallelismus der Oscillationen mit der Wellebene retten, so müfste man solche Annahmen bezüglich der in den Gleichungen enthaltenen Elasticitätsconstanten machen, dafs sich alsdann die Folgerung ergeben würde, dafs durch die geringste,

(1) Pogg. Ann. XCVIII, 133. — (2) Pogg. Ann. XCVIII, 214. — (3) Compt. rend. XLIII, 986; Instit. 1856, 413; Pogg. Ann. C, 98 (1857). — (4) Instit. 1856, 32.

auf den elastischen Körper wirkende äufsere Druckkraft die Durchsichtigkeit oder die doppelbrechende Eigenschaft der betreffenden Substanz, wegen des abgeänderten Verhältnisses zwischen den Elasticitätsconstanten, verloren gehen müsse. Da dies aber aller Erfahrung widerspricht, so mufs nach Saint-Venant der Parallelismus der Schwingungen mit den Wellebenen aufgegeben werden. Der genannte Forscher bemerkt weiter, dafs sich andererseits gegen dieses Resultat, zu welchem auch Cauchy schon vor längerer Zeit gelangt sei, folgende Einwendungen erhoben hätten : 1) die grofse Uebereinstimmung der Erscheinungen mit der Theorie Fresnel's, in welcher der Parallelismus der Schwingungen mit den Wellebenen auch im Innern der Krystalle angenommen ist; 2) dafs der *dritte* Strahl, welchen Cauchy's Rechnung ergab, noch nicht beobachtet wurde; 3) die Gleichheit der Lichtmenge des einfallenden Strahles einerseits und der zwei gebrochenen Strahlen nebst den an der Eintritts- und Austrittsfläche reflectirten Antheilen andererseits, obgleich die Theorie angiebt, dafs beim Durchgang durch einen Krystall ein gewisser Antheil transversaler Schwingungen sich in longitudinale verwandelt. — Indessen läfst sich mit Cauchy auf den ersten Einwand erwidern, dafs unter gewissen vereinfachenden Bedingungen die nach der strengeren Theorie äufserst complicirte Wellenfläche in den Krystallen mit der Fresnel'schen Fläche 4. Grades nahe zusammenfällt. Bezüglich des zweiten Punktes läfst sich anführen, dafs der dritte Strahl, welcher ganz aus den auch in isotropen Mitteln vorhandenen Longitudinalschwingungen hervorgeht, bei allen bis jetzt gemachten Messungen eine zu geringe transversale Composante haben mufste, um wahrgenommen werden zu können. — Bezüglich des dritten Einwandes glaubt Saint-Venant annehmen zu dürfen, dafs einmal die photometrischen Methoden, namentlich in dem angeführten Falle, wo die ausfahrenden Strahlen meist eine leichte Färbung besitzen, nicht die hinlängliche Genauigkeit

Anwendung der Elasticitätstheorie auf die Verbreitung des Lichtes.

zur Entscheidung der beregten Frage haben, dafs aber auch ein Theil des Verlustes, welcher aus der Umwandlung transversaler Schwingungen in longitudinale entspringt, durch die umgekehrte Verwandlung bereits im isotropen Mittel vorhandener longitudinaler Schwingungen in transversale ausgeglichen werde.

Nach Allem diesem glaubt Saint-Venant den Schlufs ziehen zu müssen, dafs die Fresnel'sche Wellenfläche den Erscheinungen der doppelten Brechung nur annähernd entspreche, und dafs es erforderlich sei, zur genaueren Erörterung jener Erscheinungen auch auf die Longitudinalvibrationen Rücksicht zu nehmen.

Formeln für die Intensität des reflectirten und gebrochenen Lichtes.

Ettingshausen (1) hat, gemäfs einem schon vor längerer Zeit dem mathematisch-physikalischen Publikum gegebenen Versprechen, eine Ableitung der Formeln für die Intensität des an einfach-brechenden Mitteln reflectirten und gebrochenen Lichtes gegeben und dabei die Beziehungen zwischen Cauchy's (2) und Haughton's Formeln, sowie zwischen Fresnel's und Neumann's specielleren Formeln hervortreten lassen. Es sind aus der Betrachtung eigentlich doppelbrechende und solche isotrope Mittel, welche das Licht circular polarisiren, ausgeschlossen. Wir können die interessanten Entwickelungen Ettingshausen's nicht ihrem ganzen Verlauf nach mittheilen, sondern können nur die Voraussetzungen andeuten, von welchen sie ausgehen, und die schliefslichen Resultate, zu welchen sie führen.

Ettingshausen betrachtet nur die in der Einfallebene schwingende Componente, welche allein fähig ist, an der Trennungsfläche beider Medien nicht blofs transversale, sondern auch longitudinal reflectirte und gebrochene Strahlen zu erregen. Als positive Halbaxe der x wird der

(1) Wien. Acad. Ber. XVIII, 369. — (2) Es ist nicht ersichtlich, warum Ettingshausen der von Beer (vgl. Jahresber. f. 1854, 122) gegebenen Entwickelungen der Cauchy'schen Reflexionsformeln nicht gedenkt.

Formeln für die Intensität des reflectirten und gebrochenen Lichtes.

ins zweite Mittel hineinreichende Theil des Einfallslothes, als positive Halbaxe der y derjenige Theil der Durchschnittslinie von Einfallsebene und Trennungsfläche angenommen, welcher mit dem einfallenden Strahle einen spitzen Winkel macht. Die diesen Axen parallelen Componenten der Elongation eines schwingenden Aethertheilchens seien:

für das einfallende Licht	ξ	η
für das transversale reflectirte Licht	$\xi_,$	$\eta_,$
für das transversale gebrochene Licht	ξ'	η'
für das longitudinale reflectirte Licht	$\xi_{,,}$	$\eta_{,,}$
für das longitudinale gebrochene Licht	ξ''	η''

Indem Ettingshausen die Trennungsfläche beiden Medien zurechnet, mithin die Ausdrücke der Componnente der Verschiebung eines in jener Fläche befindlichen Aethertheilchens nach den für jedes einzelne Medium gültigen Formeln einander gleichsetzt, und überdies, wegen der allerdings naturgemäfsen Annahme der Continuität der Bewegung, auch für die Differenzialquotienten jener Ausdrücke nach x die gleiche Beziehung statuirt, gelangt er zu den Gleichungen:

$$\begin{gathered}
\xi + \xi_, + \xi_{,,} = \xi' + \xi'' \\
\eta + \eta_, + \eta_{,,} = \eta' + \eta'' \\
\frac{d\xi}{dx} + \frac{d\xi_,}{dx} + \frac{d\xi_{,,}}{dx} = \frac{d\xi'}{dx} + \frac{d\xi''}{dx} \\
\frac{d\eta}{dx} + \frac{d\eta_,}{dx} + \frac{d\eta_{,,}}{dx} = \frac{d\eta'}{dx} + \frac{d\eta''}{dx}
\end{gathered} \qquad (1)$$

Ist α der Einfallwinkel des Strahles und u die Elongation eines Aethertheilchens zur Zeit t an einer Stelle des Strahles, deren Coordinaten x, y sind, so ist

$$\xi = u \sin \alpha \qquad \eta = - u \cos \alpha \qquad (2)$$

und wenn A die gröfste Elongation ist, welche das schwingende Theilchen erreicht, λ die Wellenlänge, τ die Schwingungsdauer des Lichtes, welches homogen gedacht wird, ϑ eine Constante zur Bezeichnung etwaiger Phasenunterschiede, so ist

$$u = A \cos 2\pi \left(\frac{x \cos \alpha + y \sin \alpha}{\lambda} - \frac{t + \vartheta}{\tau}\right) \qquad (3)$$

Formeln für die Intensität des reflectirten und gebrochenen Lichtes.

Indem für die Transversalschwingungen des reflectirten und gebrochenen Lichtes ähnliche Ausdrücke wie (2) und (3) und für die Componenten der longitudinalen Oscillationen die Ausdrücke

$\xi_{,,} = u_{,,} \cos \alpha_{,,}, \; \eta_{,,} = u_{,,} \sin \alpha_{,,}; \quad \xi'' = u'' \cos \alpha'', \; \eta'' = u'' \sin \alpha''$

gelten, wenn man durchgehends an den Buchstaben α, λ, ϑ, A und u die entsprechenden Accente anbringt. Indem man jene Ausdrücke in die Gleichungen (1) substituirt und bedenkt, dafs dieselben auch für $x = 0$ und für jeden Werth von t giltig sein müssen, indem man endlich $\alpha_{,,} + \alpha'' = \beta$ setzt, so ergeben sich folgende Verhältnisse der Amplituden:

$$\frac{A_1}{A} = \frac{\sin(\alpha - \alpha')}{\sin(\alpha + \alpha')} \cdot \frac{\cos(\alpha + \alpha' - \beta)}{\cos(\alpha - \alpha' + \beta)} \qquad \text{I.}$$

$$\frac{A'}{A} = \frac{2 \cos \alpha \sin \alpha' \cos \beta}{\sin(\alpha + \alpha') \cos(\alpha - \alpha' + \beta)} \qquad \text{II.}$$

$$\frac{A_{,,}}{A} = \frac{2 \cos \alpha \sin(\alpha - \alpha') \sin \alpha_{,,}}{\sin(\alpha'' - \alpha_{,,}) \cos(\alpha - \alpha' + \beta)} \qquad \text{III.}$$

$$\frac{A''}{A} = \frac{2 \cos \alpha \sin(\alpha - \alpha') \sin \alpha''}{\sin(\alpha'' - \alpha_{,,}) \cos(\alpha - \alpha' + \beta)} \qquad \text{IV.}$$

Wenn $\alpha_{,,}$ und α'' reelle Werthe haben, so fällt der erstere dieser Winkel zwischen 90° und 180°, der letztere zwischen 0° und 90°, daher die Summe $\beta = \alpha_{,,} + \alpha''$ zwischen 90° und 270°. Setzt man $\beta = 180°$, so erhält man aus I und II die Fresnel'schen Formeln, nämlich:

$$\frac{A_1}{A} = \frac{\tan(\alpha - \alpha')}{\tan(\alpha + \alpha')}; \quad \frac{A'}{A} = -\frac{2 \cos \alpha \sin \alpha'}{\sin(\alpha + \alpha') \cos(\alpha - \alpha')}.$$

Da man hat

$$\sin \alpha_{,,} = \frac{\lambda_{,,}}{\lambda} \sin \alpha; \qquad \sin \alpha'' = \frac{\lambda''}{\lambda} \sin \alpha, \qquad (4)$$

so sind mit einem Imaginärwerden von $\lambda_{,,}$ und λ'' (was seinerseits in Verbindung mit schon von Cauchy vorgebrachten und von Ettingshausen in seiner Arbeit angedeuteten Gründen gleichbedeutend ist, mit der raschen Vernichtung der longitudinal schwingenden Wellen, welche das reflectirte und gebrochene Licht zu begleiten streben) auch imaginäre Werthe von $\tan \alpha_{,,}$ und $\tan \alpha''$ und folg-

lich auch von $\tan \beta$ verbunden. Setzt man $\tan \beta = p \sqrt{-1}$ in Gleichung I und II, so folgt daraus

Formeln für die Intensität des reflectirten und gebrochenen Lichtes.

$$\frac{A_1^2}{A^2} = \frac{\tan^2(\alpha - \alpha')}{\tan^2(\alpha + \alpha')} \cdot \frac{1 + p^2 \tan^2(\alpha + \alpha')}{1 + p^2 \tan^2(\alpha - \alpha')} \quad \text{V.}$$

$$\frac{A'^2}{A^2} = \frac{4 \cos^2 \alpha \sin^2 \alpha'}{\sin^2(\alpha + \alpha') \left\{\cos^2(\alpha - \alpha') + p^2 \sin^2(\alpha - \alpha')\right\}} \quad \text{VI.}$$

Nach der Ableitung von p aus den Gleichungen (4) ist, wenn die Quotienten $\frac{\lambda_{\prime\prime}}{\lambda}$, $\frac{\lambda''}{\lambda}$ nur sehr kleine Werthe annehmen, $p = \varepsilon \sin \alpha$ zu setzen, wo ε eine Constante von sehr kleinem Betrage ist. Durch Einsetzen dieses Werthes für p in V und VI ergeben sich daraus Cauchy's Reflexionsformeln.

Wenn man dagegen :

$$p = \frac{\sin^2 \alpha'}{Q \sin(\alpha + \alpha') \sin(\alpha - \alpha')}$$

setzt, wo Q eine durch die Erfahrung festzustellende Constante ist, so folgt aus V Haughton's Reflexionsformel.

Indem nun Ettingshausen das Princip der Erhaltung der lebendigen Kraft, dessen Anwendbarkeit auf die Schwingungsbewegung er besonders erläutert, auf die Fortpflanzung des Lichtes aus einem Medium ins andere anwendet und dabei die rasch verschwindenden longitudinalen Wellen von vornherein aufser Acht läfst, so ergiebt sich die Gleichung :

$$\mu A^2 \sin \alpha \cos \alpha = \mu A_1^2 \sin \alpha \cos \alpha + \mu' A'^2 \sin \alpha' \cos \alpha' \quad \text{VII,}$$

worin μ und μ' die Dichte des Aethers in beiden Mitteln bezeichnen. Aus der Verbindung der Gleichungen V, VI und VII aber entspringt die Folgerung :

$$\frac{\mu'}{\mu} = \left(\frac{\sin \alpha}{\sin \alpha'}\right)^2,$$

wonach also die Dichten des Aethers in ungleich brechenden Mitteln in vorstehender Theorie nicht als gleich angesehen werden, sondern sich vielmehr umgekehrt wie die

Formeln für die Intensität des reflectirten und gebrochenen Lichtes.

Quadrate der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten des Lichtes in jenen Mitteln verhalten, wie dies auch Fresnel annahm.

Ettingshausen zeigt nun, wie Neumann, indem er von der entgegengesetzten Voraussetzung, nämlich gleich dichten Aethers in den verschieden brechenden Medien, ausging, zu den nämlichen Formeln gelangte, wie Fresnel, nur mit dem Unterschiede, dafs die Neumann'schen Formeln für die Reflexion und Brechung des in der Einfallebene schwingenden Lichtes mit den Fresnel'schen für das senkrecht zur Einfallebene schwingende Licht zusammenfallen, und umgekehrt. Es gelangte Neumann hierdurch, gegenüber den Erscheinungen, zu dem Schlusse, dafs die Schwingungen des polarisirten Lichtes parallel, nicht senkrecht, zur Polarisationsebene erfolgen, was derselbe Physiker auch schon aus seiner Theorie der Doppelbrechung geschlossen hatte. Ettingshausen hält dafür, dafs diese letztere Frage weder durch den von Cauchy (1) aus den Polarisationserscheinungen selbst, noch durch den von Haidinger (2) nach Nörrenberg's (3) Vorgang aus den Absorptionserscheinungen entnommenen Beweis für das Senkrechtstehen der Schwingungen auf der Polarisationsebene als mit mathematischer Strenge erledigt angesehen werden könne. (4)

Powell (5) hat mit grofser Gründlichkeit eine Vergleichung vorgenommen 1) der Voraussetzungen, von welchen Fresnel einerseits und Maccullagh (6) andererseits bei der Ableitung der Formeln für die Intensität des reflectirten und gebrochenen Lichtes ausgegangen sind, 2) der Resultate, zu welchen diese Forscher gelangten. Insbesondere zeigt Powell, dafs, nachdem Fresnel's Annahme von zur Polarisationsebene rechtwinkeligen Schwingungen durch die Unter-

(1) Jahresber. f. 1849, 107. — (2) Jahresber. f. 1852, 150. — (3) Jahresber. f. 1849, 106. — (4) Vgl. diesen Jahresber. S. 132 und Jahresber. f. 1854, 184. — (5) Phil. Mag. [4] XII, 1. 104. 266. — (6) Mem. of the Royal Irish Acad. 1838, Vol. XVIII.

suchungen von Stokes (1) als unzweifelhaft richtig erkannt sei, die theoretischen Ableitungen von Maccullagh, mit welchen nur die Annahme von zur Polarisationsebene parallelen Schwingungen bestehen könne, und somit auch die ihnen zu Grunde liegende Hypothese, wonach die Dichte des Aethers in Substanzen verschiedener Brechkraft *gleich* sei, fallen gelassen werden müssen. In der That entsprechen nach Powell nur Fresnel's Formeln in der ursprünglichen Gestalt, nämlich (wenn h' die Amplitude des reflectirten, h, diejenige des gebrochenen Lichtes für rechtwinkelig zur Einfallebene schwingendes Licht, k', k das analoge für parallel der Einfallebene schwingendes Licht bedeuten) die Formeln :

Formeln für die Intensität des reflectirten und gebrochenen Lichtes.

$$h' = -\frac{\sin(i-r)}{\sin(i+r)}; \qquad h_{,} = \frac{2 \sin r \cos i}{\sin(i+r)}$$

$$k' = \pm \frac{\tan(i-r)}{\tan(i+r)}; \qquad k_{,} = \left\{1 \mp \frac{\tan(i-r)}{\tan(i+r)}\right\} \frac{\cos i}{\cos r}$$

allen experimentellen Proben; obgleich dieselben aus gemeinschaftlichen Annahmen abzuleiten weder Fresnel noch einem Mathematiker nach ihm gelungen ist. Unter jenen experimentellen Proben führt Powell namentlich noch die Aenderungen in der Richtung der Polarisationsebene bei der Reflexion an, sowie einen von Lloyd vorgeschlagenen Interferenzversuch, bei welchem Fransen durch ein directes Lichtbüschel und ein von Glas unter sehr schiefer Incidenz reflectirtes gebildet werden und sich ein Phasenunterschied π zwischen beiden Strahlen an der Grenze der Reflexion herausstellt.

Bezüglich des näheren Nachweises, warum neben den angeführten experimentellen Erfahrungen weder die Formeln von Maccullagh, noch die zum Behufe der Ableitung aus einer einzigen Annahme modificirten Fresnel'schen bestehen können, müssen wir auf Powell's Arbeit selbst

(1) Cambridge Transact. 1849, Vol. IX, Part I; vgl. auch Jahresber. f. 1852, 119; dagegen diesen Jahresber. S. 182.

verweisen, da uns der beschränkte Raum ein näheres Eingehen nicht gestattet.

Die allgemeineren Entwickelungen für die Reflexion des polarisirten Lichtes, wie sie von Green, Cauchy (1) und in verständlichster und eingehendster Weise von Beer (2) gegeben worden sind, hat Powell nicht in den Kreis seiner Betrachtungen gezogen.

Schwingungsrichtung des polarisirten Lichtes.

Holtzmann (3) hat einen Gedanken von Stokes (4) weiter verfolgt, wonach aus der Lage der Polarisationsebene im gebeugten Lichte, verglichen mit der Richtung der Polarisationsebene im einfallenden Lichte, eine Entscheidung über die oft ventilirte Frage, ob die Schwingungen parallel oder rechtwinkelig zur Polarisationsebene gerichtet seien, hergeleitet werden kann. Gesetzt, es falle auf ein Gitter mit vertical stehenden Stäben polarisirtes Licht, dessen Schwingungen den Winkel α mit der Verticalen bilden, so hätte eine Schwingung von der Amplitude s eine verticale Composante $s \cos \alpha$ und eine horizontale Composante $s \sin \alpha$. Im gebeugten Strahl, welcher mit der Verlängerung des einfallenden den Winkel β bildet, würde die verticale Composante gleichfalls $s \cos \alpha$, die horizontale aber nur $s \,.\, \sin \alpha \,.\, \cos \beta$ sein, weil nur die auf dem Strahl normal stehenden Schwingungen einen Lichteffect geben. Die Richtung α' der aus beiden Composanten des gebeugten Strahles resultirenden Schwingung wäre hiernach durch die Gleichung :

$$\tan \alpha' = \frac{s \sin \alpha \cos \beta}{s \cos \alpha} = \tan \alpha \,.\, \cos \beta$$

gegeben. Gesetzt, man habe Licht auf das Gitter einfallen lassen, welches unter 45° Neigung gegen die Verticale polarisirt war, so ist $\alpha = 45°$, also $\tan \alpha' = \cos \beta$. In dem unter dem Winkel β gebeugten Lichte macht die

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 169; f. 1850, 152. — (2) Jahresber. f. 1854, 122. — (3) Pogg. Ann. XCIX, 446; Phil. Mag. [4] XIII, 125. — (4) Jahresber. f. 1852, 119.

Schwingungsrichtung hiernach einen kleineren Winkel als 45° mit der Verticalen; beobachtet man daher, dafs auch die Polarisationsebene sich der Verticalen genähert hat, wie Holtzmann dies in den folgenden Fällen fand :

Schwingungsrichtung des polarisirten Lichtes.

Beugungswinkel	Winkel des einfallenden Lichtes mit der Verticalen	Winkel der Polarisationsebene des gebeugten Lichtes mit der Verticalen	
		beobachtet	berechnet
10° 36′	45° 36′	44° 27′	45° 9′
20° 17′	44° 5′	40° 32′	42° 15′
20° 35′	45° 36′	40° 52′	43° 48′
31° 5′	45° 0′	38° 6′	40° 35′
32° 15′	45° 36′	38° 4′	40° 49′

so mufs man schliefsen, dafs die Schwingungen des geradelinig polarisirten Lichtes nicht rechtwinkelig, sondern parallel der Polarisationsebene erfolgen. Es steht dies freilich im Widerspruch mit den Schlüssen, welche man aus einer grofsen Zahl von Erscheinungen der Polarisation selbst, der Doppelbrechung, sowie namentlich der Absorption in doppelbrechenden Krystallen auf die Schwingungsrichtung des polarisirten Lichtes gezogen hat. Auch war Stokes durch ganz ähnliche Weise zu experimentiren zu gerade dem entgegengesetzten Resultate gelangt, was Holtzmann aus dem Umstande erklärt, dafs Stokes mit geritzten Glasgittern gearbeitet habe, an welchen nach seiner Erfahrung sichere Resultate nicht zu erhalten seien, während Holtzmann selbst mit Rufsgittern experimentirte. Uebrigens weichen auch die von Letzterem beobachteten Zahlen so merklich von den berechneten ab, dafs er selbst das Mitwirken noch anderer Umstände annimmt.

Holtzmann ist übrigens um so mehr von der Zuverlässigkeit seines Resultates überzeugt, als er dasselbe auch noch nach einer zweiten Untersuchungsmethode erhielt, darin bestehend, dafs die verticale und horizontale Composante des gebeugten Lichtes mittelst eines doppelbrechenden Prisma von einander getrennt wurden. Bei einem Beugungswinkel von 20° war das eine Bild merklich

schwächer, und dieses mufste, nach obiger Theorie, die horizontalen Schwingungen enthalten. Wurde aber der Hauptschnitt des Nikols, durch welchen das auf das Gitter fallende Licht polarisirt wurde, vertical gestellt, so blieb das schwächere Bild im doppelbrechenden Prisma bestehen, das stärkere verschwand. Es mufsten demnach die horizontalen Oscillationen senkrecht zum Hauptschnitt des Nikols oder parallel der Polarisationsebene gerichtet sein.

Polarisationsapparat.

P. Desains (1) hat einen aus zwei Nikols bestehenden Polarisationsapparat beschrieben, welcher nach seiner Meinung bezüglich der Bequemlichkeit der Beobachtung der Polarisationserscheinungen, namentlich derjenigen des elliptisch polarisirten Lichtes, Vorzüge vor anderen Apparaten hat. Um den Mittelpunkt eines nicht eingetheilten Halbkreises bewegen sich zwei Alhidaden, an welchen der polarisirende und der analysirende Nikol befestigt sind. Die Alhidaden sind so mit einander verbunden, dafs sie entweder auf verschiedenen Seiten, oder auf der nämlichen Seite des Durchmessers jenes Halbkreises gleiche Winkel mit demselben bilden. Bezüglich der Art, die einzelnen Phänomene mit diesem Apparat zu beobachten, verweisen wir auf die Abhandlung selbst.

Nobili'sche Farbenringe.

Wie aus früheren Mittheilungen erhellt, hatte Du Bois-Reymond (2) eine mathematische Ableitung der Nobili'schen Farbenringe gegeben, woraus sich, unter Voraussetzung gerader Strömungslinien, ergab, dafs die Dicken der niedergeschlagenen Schichten sich umgekehrt wie die dritten Potenzen der Längen jener Strömungslinien verhalten, dann wenigstens, wenn die Polspitze fein genug gewählt wurde. Messende Versuche von Beetz (3) hatten eine gute Uebereinstimmung mit diesem Näherungsgesetze ergeben. Es hat nun Riemann (4) den Gegenstand aufs

(1) Compt. rend. XLIII, 435; Instit. 1856, 310. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 191. — (3) Ebendaselbst. — (4) Pogg. Ann. XCV, 130 (1855).

Nobili'sche Farbenringe.

Neue theoretisch behandelt, dabei die vereinfachende Annahme gerader Strömungslinien nicht gemacht, vielmehr gezeigt, dafs die Strömungslinien durch die Gleichung :

$$\frac{z + a}{\sqrt{r^2 + (z + a)^2}} - \frac{z - a}{\sqrt{r^2 + (z - a)^2}} = \text{Constante}$$

ausgedrückt sind, worin a die Länge des von dem Einströmungspunkt auf die horizontale Platte gefällten Perpendikels, z die auf diesem gezählte Abscisse, r die zu dieser Abscisse gehörige Ordinate bezeichnet. Nimmt man die Richtung von r in horizontalem Sinne beliebig, so gehört die obige Gleichung einer Umdrehungsfläche an, welche sich sehr merklich von den von Du Bois angenommenen geraden Kegelflächen unterscheidet. In dem Falle, wenn der Kathodenpunkt in der Oberfläche der Flüssigkeit liegt, erhält man nach Riemann für gröfsere Werthe von $\frac{r}{a}$ die Dicken der Schichte nicht den dritten Potenzen ihrer Entfernung vom Einströmungspunkt umgekehrt proportional, wie nach Du Bois, sondern man findet, dafs dieselben mit wachsendem $\frac{r}{a}$ abnehmen, wie eine Potenz mit dem Exponenten $\frac{r}{a}$, so dafs der Logarithme der Schichtendicke dividirt durch diesen Exponenten einem festen Grenzwerthe : $-\frac{\pi}{2}$ schliefslich beliebig nahe kommt. Dafs nun die Versuche von Beetz, ungeachtet jener abweichenden Gesetze, der Du Bois-Reymond'schen Theorie so genau entsprechen, hält Riemann für ein zufälliges Zusammentreffen, indem Beetz wahrscheinlich die von Du Bois geforderten Bedingungen nicht erfüllt habe. — Beetz (1) weist in einer Erwiderung, in welcher er die gröfsere Vollkommenheit der Riemann'schen Theorie übrigens anerkennt, nach, dafs unter den Umständen,

(1) Pogg. Ann. XCVII, 22.

unter welchen er experimentirte, nämlich dann, wenn die Einströmungsspitze in einem sehr kleinen, in den Formeln zu vernachlässigenden Abstand von der Platte sich befand, beide Theorieen fast identische Werthe der Ringhalbmesser liefern, mit Ausnahme allein des äufsersten Ringes; dafs aber bei gröfserem Abstand der Polspitze von der Platte der nachtheilige Einflufs der Vernachlässigung der gekrümmten Gestalt der Strömungslinien sich merklicher geltend mache. Die Versuchsresultate von Beetz für diesen letzten Fall schliefsen sich sehr gut an die Riemann'sche Theorie, und nur unvollkommen an diejenige von Du Bois-Reymond an.

Interferentialrefractor.

Jamin (1) beschreibt einen von ihm sogenannten Interferentialrefractor, dessen Einrichtung auf dem Princip der Farben dicker Platten beruht. Eine Parallelplatte aus ganz reinem Glase wird in zwei Theile zerschnitten, der eine Theil wird auf einem Gestelle befestigt und damit ein Bündel paralleler Strahlen aufgefangen. Die an der Vorderfläche und die nach einmaligem Durchgang an der Hinterfläche reflectirten Strahlenantheile, welche mit a und a_1 bezeichnet werden sollen, werden, nachdem sie auf eine gewisse Entfernung durch die Luft gegangen, mit dem zweiten Theil der Glasplatte, welche der ersteren parallel gerichtet ist, aufgefangen; a spaltet sich in zwei Theile b und b', welche an der Vorder- und Hinterfläche der zweiten Platte reflectirt werden, ebenso a_1 in zwei Theile b_1 und b'_1. Die Strahlen b' und b_1 decken sich nach der zweiten Reflexion nicht nur in Richtung, sondern sind auch an Intensität einander gleich; sie haben gleiche Dicken in Luft und Glas durchlaufen und befinden sich demnach in gleicher Phase.

Neigt man aber die beiden Platten, welche bis jetzt parallel angenommen wurden, gegeneinander mehr und

(1) Compt. rend. XLII, 482; Instit. 1856, 97; Arch. ph. nat. XXXII, 65; Pogg. Ann. XCVIII, 345; Cimento III, 128.

Interferenzialrefractor.

mehr, so decken sich jene beiden Strahlen nicht mehr genau, und man beobachtet, wenn die Gesammtheit des von der zweiten Platte reflectirten Lichtes mit dem Auge aufgefangen wird, abwechselnd helle und dunkle Streifen. Dieses Interferenzphänomen erfordert keine Begrenzung des auffallenden Lichtbüschels (man kann mit der ersten Platte Wolkenlicht auffangen), noch sonstige Apparate und Vorkehrungen; es besteht aus beliebig breiten, fest an den Platten haftenden Streifen, und kann mit Bequemlichkeit zu einer Menge interessanter Untersuchungen gebraucht werden.

Läfst man auf das erste Glas durch ein geeignetes Diaphragma ein paralleles Lichtbüschel fallen, so verdoppelt sich dieses zu zwei an der ersten und der zweiten Fläche der Platte reflectirten Bündeln, welche man nun durch zwei getrennte Röhren von beliebiger Länge gehen lassen kann, und die sich dann nach der Reflexion an der zweiten Platte decken und Fransen geben. Man kann auch in der Bahn der interferirenden Büschel zwischen den beiden Spiegeln irgend eine geraderandige Platte inmitten eines flüssigen oder gasförmigen Mediums anbringen, so dafs einer der Strahlen die Platte streift, der andere davon entfernt bleibt. Es verräth dann eine Verschiebung der Fransen am Rande des von dem opaken Körper geworfenen Schattens, ob in der Nähe der Platte eine physische oder chemische Modification des flüssigen oder gasförmigen Mediums stattgefunden hat.

J a m i n zählt einige Beispiele der Anwendung auf. Wenn man in die Bahn des Lichtes einen Trog mit parallelen Wänden mit Wasser gefüllt stellt und in das Wasser einen löslichen festen Körper eintaucht, so findet im ersten Augenblick eine Verringerung der Geschwindigkeit des den Rand jenes Körpers streifenden Lichtes statt. So kann man den Effect selbst der Löslichkeit von Zink, Blei und Eisen in lufthaltigem Wasser wahrnehmen. Bei der Electrolyse ändert sich die Dichtigkeit und Lichtgeschwindigkeit

Interferentialrefractor. an der Fläche der Electroden. In Kupfervitriollösung z. B. nimmt die Dichte am positiven Pol zu, am negativen ab. — Die geringste Temperaturveränderung z. B. des Wassers durch den Strom eines Ruhmkorff'schen Apparates, erregt durch Ein Bunsen'sches Element, verräth sich durch eine Abänderung der Fransen. — Wenn man zwei fast bis zur Berührung genäherte Armaturen eines Electromagneten in eine Lösung von Eisenvitriol taucht, so erfolgt eine Abänderung der Fransen im Augenblicke, in welchem der Strom eingeleitet wird, weil die Theile des Eisensalzes von den Polen angezogen werden, das Wasser abgestofsen wird. — Ein Krystall eines Salzes in eine Lösung desselben Salzes gebracht, zieht nach Jamin die Salztheile aus beträchtlicher Entfernung an und concentrirt (?) die Lösung, und nur unmittelbar an seiner Oberfläche erschöpft er die Lösung durch fortwährende Krystallisation.

In einer folgenden Abhandlung theilt Jamin (1) eine weitere Anwendung mit, welche er von dem Interferentialrefractor gemacht hat. Er bemerkt, dafs die Emissionstheorie des Lichtes verlange, dafs die brechende Kraft eines Mittels, dividirt durch die Dichte, das sogenannte specifische Brechungsvermögen, bei Aenderungen der Dichte, wie sie z. B. die Erhöhung der Temperatur mit sich bringt, constant bleibe, während nach der Undulationstheorie zwar die Brechungscoëfficienten sich mit der Temperatur ändern müssen, ohne dafs aber ein bestimmtes Gesetz dieser Aenderung aus der Theorie folge. Bei den Gasen, wo die Dichte so grofse Aenderungen zuläfst, sind die Brechungscoëfficienten an sich so gering, dafs es schwer ist, dieselben genau genug zu bestimmen, um über das Stattfinden der erwähnten Gesetzmäfsigkeiten entscheiden zu können. Bei den tropfbarflüssigen und starren Körpern

(1) Compt. rend. XLIII, 1191; Instit. 1856, 453; Arch. ph. nat. XXXIV, 222; Pogg. Ann. C, 478.

steht dagegen die geringe Veränderlichkeit der Dichte im Wege. Das Wasser ist, wie Jamin bemerkt, am Meisten zu die obige Frage entscheidenden Versuchen geeignet, weil es bei 4° ein Maximum der Dichte besitzt, und diesem demnach, wenn das specifische Brechungsvermögen unveränderlich sein sollte, ein Maximum des Brechungscoëfficienten entsprechen müfste. Versuche mit dem Interferentialrefractor, bei welchen die beiden interferirenden Strahlenbüschel durch Wassersäulen geleitet wurden, deren eine allmälig von 0 auf 30° erwärmt wurde, während die Temperatur der andern bei 0° erhalten wurde, ergaben, dafs die Brechungscoëfficienten des Wassers mit zunehmender Temperatur regelmäfsig abnahmen, ohne dafs sich bei 4° etwas Besonderes darbot. Folgende Interpolationsformel schliefst sich an die Werthe der Brechungscoëfficienten im bezeichneten Temperaturintervall an:

Interferentialrefractor.

$$n_t = n_0 - (0{,}000012578)\ t - (0{,}000001929)\ t^2.$$

Der Brechungscoëfficient des Eises ist merklich geringer, als derjenige des Wassers, und der Uebergang ist, wie Jamin gefunden zu haben angiebt, ein continuirlicher, so dafs das Wasser einen Maximumspunkt auch der Brechungscoëfficienten hat, nur dafs dieser bei 0° anstatt bei 4° liegt. Auf keinen Fall bewährt sich die Constanz des specifischen Brechungsvermögens.

Bestimmung von Brechungscoëfficienten.

Von Meyerstein (1) ist ein Apparat zur Messung der Brechungs- und Zerstreuungsverhältnisse construirt worden, welcher vor dem Fraunhofer'schen eine leichtere Handhabung, die Entbehrlichkeit gröfserer Localitäten und einen weit geringeren Preis voraus hat. Eine ausführlichere Beschreibung wäre ohne beigegebene Zeichnung von geringem Nutzen. Wir beschränken uns daher auf die Angabe des Princips. Das Prisma ist über der Drehaxe eines horizontalen Theilkreises so aufgestellt, dafs seine eine brechende Fläche normal zu der horizontal gerichteten opti-

(1) Pogg. Ann. XCVIII, 91.

Bestimmung von Brechungscoëfficienten.

schen Axe des excentrisch angebrachten Fernrohrs gerichtet ist. Ob diese Bedingung erfüllt ist, erkennt man daran, dafs das Fadenkreuz des Fernrohrs mit seinem von der Prismenfläche entworfenen Bilde sich deckt. Durch einen Spalt im Laden des verfinsterten Zimmers wird mittelst eines Heliostaten Sonnenlicht gesendet und dasselbe fällt zunächst auf ein im Abstand seiner Brennweite von dem Spalt aufgestelltes Objectivglas, sodann auf das unmittelbar dahinter aufgestellte Prisma, und, nachdem es dasselbe durchdrungen, auf das Objectivglas des Beobachtungsfernrohrs. Da durch das Prisma die beiden Objectivgläser nur theilweise gedeckt sind, so kann man auf den (gleichsam unendlich entfernten) Spalt direct den Faden des Beobachtungsfernrohrs einstellen und eben so auf die einzelnen Fraunhofer'schen Linien im abgelenkten Lichte. Die erforderliche Drehung des Beobachtungsfernrohrs von der einen Stellung zur anderen giebt den Winkel μ, welchen der eintretende Strahl mit dem austretenden bildet, und es ist dabei keine weitere Correction erforderlich. Da das Prisma auch unabhängig von dem Beobachtungsfernrohr drehbar ist, so kann man nacheinander die Bilder des Fadenkreuzes in den beiden brechenden Flächen mit dem unmittelbar gesehenen Fadenkreuz zur Deckung bringen und so den brechenden Winkel φ des Prisma messen. Der Brechungscoëfficient n des betreffenden Strahles ist alsdann

$$n = \frac{\sin(\mu + \varphi)}{\sin \varphi}$$

Das Instrument ist als vollkommen seinem Zweck entsprechend von W. Weber (1) empfohlen worden.

W. Swan (2) hat angegeben, wie der Sextant zur Beobachtung der Farbenspectra von Sternen und zur Messung der Brechungscoëfficienten der in den Sternspectren enthaltenen festen Linien eingerichtet werden kann.

(1) Pogg. Ann. XCVIII, 98. — (2) Phil. Mag. [4] XI, 448; Arch. ph. nat. XXXII, 215.

Beziehungen zwischen Brechungsvermögen und chem. Zusammensetzung.

Berthelot (1) hat in einer Arbeit über die physikalischen Eigenschaften von Verbindungen Fälle hervorgehoben, in welchen das für Mischungen von Gasen und näherungsweise auch für Mischungen von tropfbarflüssigen Körpern geltende Gesetz, dafs das specifische Brechungsvermögen des Gemisches gleich der Summe der specifischen Brechungsvermögen der Bestandtheile ist, auch auf Verbindungen und ihre Elemente anwendbar erscheint. Unter specifischem Brechungsvermögen versteht Berthelot den Werth :

$$\frac{P}{\delta}(n^2 - 1),$$

worin P das Aequivalentgewicht, δ die Dichte, n der Brechungscoëfficient (2) der betreffenden Substanz ist.

Es ist z. B. das specifische Brechungsvermögen eines Aethers näherungsweise gleich der Summe der specifischen Brechungsvermögen der den Aether erzeugenden Alkohole und Säuren, vermindert um das specifische Brechungsvermögen des eliminirten Wassers; z. B.

Alkohol	($C_4H_6O_2$)	49,6
Wasser	(HO)	7,0
		42,6
Aether	(C_4H_5O)	43,0

Alkohol	($C_4H_6O_2$)	49,6
Essigsäure	($C_4H_4O_4$)	50,3
		99,9
2 Aeq. Wasser	(2 HO)	14,0
		85,9
Essigs. Aethyl	($C_8H_8O_4$)	88,0

Holzgeist	($C_2H_4O_2$)	31,1
Essigsäure	($C_4H_4O_4$)	50,3
		81,4
2 Aeq. Wasser	(2 HO)	14,0
		67,4
Essigs. Methyl	($C_6H_6O_4$)	68,8

Amylalkohol	($C_{10}H_{12}O_2$)	103,9
Essigsäure	($C_4H_4O_4$)	50,3
		154,2
2 Aeq. Wasser	(2 HO)	14,0
		140,2
Essigs. Amyl	($C_{14}H_{14}O_4$)	139,4

Die Differenz zwischen den specifischen Brechungsvermögen homologer Verbindungen, deren Formeln um x C_2H_2 verschieden sind, beträgt nach Berthelot stets nahezu x . 18 Einheiten. Sie ist bei

(1) Ann. ch. phys. [3] XLVIII, 342. — (2) Berthelot benutzt zu seinen Berechnungen die Bestimmungen der Brechungscoëfficienten von Cahours und Becquerel, Deville und Delffs.

Alkohol	($C_4H_6O_2$)	u. Holzgeist	($C_2H_4O_2$)	= 49,6 — 31,1 = 18,5
Amylalkohol	($C_{10}H_{12}O_2$)	„ Holzgeist	($C_2H_4O_2$)	= 108,9 — 31,1 = 4 . 18,2
Essigs. Aethyl	($C_8H_8O_4$)	„ ameisens. Aethyl	($C_6H_6O_4$)	= 88,0 — 69,4 = 18,5
Valerians. Aethyl	($C_{14}H_{14}O_4$)	„ ameisens. Aethyl	($C_6H_6O_4$)	= 139,4 — 69,4 = 4 . 17,5
Pelargons. Aethyl	($C_{22}H_{22}O_4$)	„ ameisens. Aethyl	($C_6H_6O_4$)	= 213,1 — 69,4 = 8 . 18,0
Valeriansäure	($C_{10}H_{10}O_4$)	„ Essigsäure	($C_4H_4O_4$)	= 103,2 — 50,3 = 3 . 17,6

Berthelot zeigt, daſs man auf den Grund der angedeuteten Gesetzmäſsigkeiten aus den Brechungscoëfficienten der Bestandtheile diejenigen der Verbindungen mit groſser Annäherung berechnen kann.

Totale Reflexion.

Bravais (1) hat nach den Grundsätzen der Wellentheorie des Lichtes den Fall behandelt, in welchem ein Lichtstrahl sich durch ein Mittel aus parallelen Schichten von stetig abnehmender Brechkraft bewegt. Es ist bekannt, daſs ein Strahl unter solchen Umständen eine gekrümmte Bahn beschreibt, welche in manchen Fällen umbiegt und in einem symmetrischen Aste wieder nach den dichteren Schichten zurückgeht. Es ist dies dann der Fall, wenn der Strahl eine Schichte vom Brechungscoëfficient $n_0 = n \sin \alpha$ erreicht, wo n den Brechungscoëfficienten einer beliebigen Schichte bedeutet, auf welche der Strahl unter dem Einfallwinkel α traf. Man sieht sogleich ein, daſs durch die letzte Brechung an der Grenze der Schichte vom Brechungscoëfficienten n_0 der Strahl der Trennungsfläche der Schichten parallel werden muſs; allein es ist nicht ersichtlich, warum er diese Richtung wieder verläſst. Totale Reflexion in diesem Falle ohne Weiteres anzunehmen, hält Bravais für unzulässig, indem er bemerkt, daſs diese streng genommen nur dann denkbar sei, wenn eine plötzliche, nicht stetige Verminderung des Brechungsvermögens zwischen zwei angrenzenden Schichten stattfinde.

(1) Ann. ch. phys. [3] XLVI, 492.

Totale Reflexion.

Um Einsicht in den eigentlichen Hergang zu gewinnen, verfolgt Bravais den Gang eines geradelinigen Wellenstückes, und zeigt, dafs im Augenblick, wo der auf diesem Wellenstücke rechtwinkelige Strahl den Trennungsflächen der brechenden Schichten parallel geworden ist, die Punkte der Welle, welche nach der Seite der dünneren (schwächer brechenden) Schichte hin liegen, mit gröfserer Geschwindigkeit fortgehen, und hierdurch ein Umbiegen der Welle, also ein Scheitel der Lichtbahn, bedingt ist. Nimmt man an, der Strahl bewege sich in einer Verticalebene, während die Trennungsflächen der Schichten horizontal gerichtet sind, werden die verticalen Coordinaten z, die horizontalen x genannt, so findet Bravais die Differentialgleichung der Lichtbahn

$$\frac{d^2z}{dx^2} = \left(1 + \left(\frac{dz}{dx}\right)^2\right) \frac{1}{n} \frac{dn}{dz},$$

woraus durch Integration das Refractionsgesetz $n \frac{dx}{ds} = n \sin \alpha = C$ sich ergiebt.

Fluorescenz.

Die starke photographische Wirkung der Flamme des mit Stickoxyd verbrennenden Schwefelkohlenstoffs (1) veranlafste J. Müller und Babo (2), die fluorescirende Wirkung des von jener Flamme ausgehenden Lichtes zu untersuchen, welche sich denn auch bei Prüfung mit Chininlösung, Blattgrünlösung, Flufsspathkrystallen sehr kräftig erwies und Uranglas sehr schön in grünem Lichte leuchten machte. Das durch ein Flintglasprisma entworfene Spectrum der Flamme zeigte zwar alle Farben, das Violett aber vorzugsweise intensiv. Schwarze Linien waren darin nicht zu finden, dagegen drei helle, eine stärkere und eine schwächere im Gelb und eine im Grün.

G. Osann (3) giebt an, dafs das von Platindrähten, welche

(1) Jahresber. f. 1855, 178. — (2) Pogg. Ann. XCVII, 508 aus den Verhandl. der Gesellsch. für Beförd. der Naturwissensch. zu Freiburg im Breisgau; Chem. Centr. 1856, 854. — (3) Pogg. Ann. XCVII, 329; Phil. Mag. [4] XI, 324.

Fluorescenz. auf electrischem Wege glühend gemacht werden, ausgehende Licht keine Fluorescenz hervorrufe.

Ferner bemerkt Osann (1), dafs man durch Erwärmen von Kienrufs mit Weingeist von 34° eine Flüssigkeit von bräunlichem Ansehen erhalte, welche ähnlich wie ein weingeistiger Auszug aus Stechapfelsamen stark fluorescire. Das an der Oberfläche dieser Flüssigkeit reflectirte Licht sei blau, das in das Innere der Flüssigkeit eingedrungene Licht gelb.

Der in Sauerstoffgas verbrennende Schwefel giebt nach Osann eine reiche Quelle von chemischen Lichtstrahlen ab, so dafs die Fluorescenzerscheinungen in diesem Licht vorzüglich stark hervortreten.

Endlich macht der genannte Physiker noch nähere Angaben, wie man mit dem von ihm erfundenen Kasten (2) im Lichte, welches durch farbige Gläser gegangen, die Fluorescenzerscheinungen beobachten könne.

Salm-Horstmar (3) hat gefunden, dafs ein Decoct der Rinde von *Fraxinus excelsior,* dessen Darstellung und Reinigung er näher beschreibt, im Tageslicht eine vorzüglich schöne blaue Fluorescenz zeigt, selbst in der äufserst dünnen Schichte, welche man erhält, wenn man einen Tropfen des Auszugs mit etwas Alkohol im Glase herumschwenkt. In einem Kasten von blauem Kobaltglas tritt an die Stelle der blauen eine schwefelgelbe Fluorescenz. Salm-Horstmar fügt dieser Angabe die Beobachtung zu, dafs auch Lösungen von schwefels. Chinin oder von Aesculin in solchem Lichte, welches durch eine concentrirte

(1) Chem. Centr. 1856, 401 aus d. Verhandl. d. phys.-medic. Gesellschaft zu Würzburg, 1856, 128 bis 129; vgl. auch Pogg. Ann. XCVII, 329; Phil. Mag. [4] XI, 324. — (2) Jahresber. f. 1855, 131. — (3) Pogg. Ann. XCVII, 637; die Bestätigung durch Poggendorff selbst, Pogg. Ann. XCVII, 644. Der blaue Schiller eines Decocts von Eschenrinde war schon im Jahre 1840 von L. Gmelin (Ann. Ch. Pharm. XXXIV, 354) beobachtet, damals aber einem eigenen, in solchem Decoct enthaltenen sogenannten Schillerstoff zugeschrieben worden.

Lösung von schwefels. Kupferoxyd-Ammoniak gegangen war, gelbe Fluorescenz zeigt.

Fluorescenz.

Uranglas erscheint nach einer weiteren Mittheilung (1) Salm-Horstmar's in einem Kasten von Kobaltglas, dessen dem Auge zugekehrte Wand fortgenommen ist, nicht mit grüner, sondern mit schwefelgelber Fluorescenz. Wird zwischen Auge und Würfel ebenfalls ein blaues Glas gebracht, so verschwindet die Fluorescenzerscheinung, der Würfel erscheint aus durchsichtiger, matt röthlich-gelber Glasmasse bestehend. Durch eine Planplatte aus Uranglas, und wenn diese auch einen Zoll dick ist, bleibt die gelbe Fluorescenz sichtbar.

Das ultraviolette Licht.

Die Arbeit von Esselbach über das ultraviolette Licht, deren Resultate bereits im vorjährigen Berichte mitgetheilt wurden (2), liegt nun in ausführlicherer Publication vor (3). Es ist eine Zeichnung des Spectrums beigegeben, worin die Länge des Newton'schen Farbenbildes durch das Ultraviolett mehr als verdoppelt erscheint, und insbesondere die Linien L, M, N, O, P, Q, R nach ihrer gegenseitigen Lage eingetragen sind. — Der erste Anhang zu der publicirten Arbeit, welcher die Anwendbarkeit der Talbot'schen Linien (4) als Mittel zur Messung optischer Constanten behandelt, gewährt ein besonderes Interesse, indem darin die mathematische Theorie jenes Interferenzphänomens nach Airy's Entwickelungen mitgetheilt und insbesondere nachgewiesen ist, warum die Interferenzlinien nur dann auftreten, wenn das die Hälfte der Pupille bedeckende durchsichtige Plättchen auf der Seite der brechbarsten Strahlen des Spectrums, also von dem violetten Ende her vorgeschoben wird, indem bei dem Einschieben von dem rothen Ende her die Beugung der Strahlen am Pupillarrande jenes Interferenzphänomen verdeckt.

(1) Pogg. Ann. XCVIII, 343. — (2) Jahresber. f. 1855, 120. — (3) Pogg. Ann. XCVIII, 513; im Ausz. Arch. ph. nat. XXXIII, 220; Ann. ch. phys. [3] L, 121. — (4) Pogg. Ann. XLII, 284.

Das ultraviolette Licht.

J. Müller (1) hat das Spectrum photographisch abgebildet, hauptsächlich zu dem Zweck, um die Lage der dunkeln Linien im ultravioletten Lichte naturgetreu zu erhalten (2). Bei einer Lichteinwirkung von 1 Secunde Dauer auf die auf eine Glasplatte aufgetragene Collodionschichte hatte sich vom ganzen Spectrum nur der zwischen den Linien G und H begriffene Theil abgebildet, dieser aber mit allem Detail der dunkeln Linien. Bei einer längeren Lichteinwirkung dehnte sich das Spectrum von G gegen F hin nur wenig aus, dagegen verlängerte es sich nach der Seite der ultravioletten (unsichtbaren) Strahlen hin. Bei einer Einwirkung von 2 Secunden wurde die Gruppe dunkler Linien noch sichtbar, welche Stokes mit l bezeichnet hat. Bei 4 Secunden Wirkungszeit erschienen die Gruppen l und m, bei 10 Secunden bildete sich ein Theil der Gruppe n ab, bei 15 Secunden erschien diese vollständig, nebst einem Theil der Gruppe p. Die Fraunhofer'schen Linien zwischen G und H wurden am Schönsten bei einer Lichtwirkung von 1 bis 2 Secunden, bei 4 Secunden Wirkungszeit waren die feineren schon verschwunden; nach 10 bis 15 Secunden waren nur noch Spuren am oberen und unteren Rande zu erkennen und selbst die Linien H erschienen schon angegriffen. Die Gruppe l wurde am Schönsten bei 4 Secunden, die Gruppe m bei 10 Secunden Wirkungszeit.

W. Eisenlohr (3) beschreibt eine von ihm schon seit längerer Zeit zur objectiven Darstellung von Beugungserscheinungen angewendete Methode. Mittelst eines Helio-

(1) Pogg. Ann. XCVII, 135. — (2) Abbildungen der dunkeln Linien im ultravioletten Theile des Spectrums sind früher gegeben worden von E. Becquerel in der Bibliothèque universelle de Genève, Vol. XL (1842) und von Draper in Phil. Mag. [3] XXII (1843), endlich von Stokes in Phil. Trans. 1852, Part II, 463 (auch Pogg. Ann. Ergänzungsbd. IV); Müller ist in der Benennung der Linien Stokes gefolgt. — (3) Pogg. Ann. XCVIII 353; im Ausz. Arch. ph. nat. XXXIII, 219; Ann. ch. phys. [3] XLIX, 504; Sill. Am. J. [2] XXII, 400.

Das ultraviolette Licht.

staten wird je nach Bedürfnifs durch einen engen Spalt, durch eine kreisförmige Oeffnung o. a., Sonnenlicht in ein verfinstertes Zimmer geworfen und dieses in 4 bis 12 Meter Abstand durch ein achromatisches Objectivglas von 3 Meter Brennweite aufgefangen, welches in dem runden Loch eines hölzernen Schirmbretes befestigt ist. An dieses Bret können Scheiben mit Gittern verschiedener Art unmittelbar vor dem Objectivglase angebracht werden, und in einer Entfernung, welche der Vereinigungsweite der von dem Spalt auf das Objectivglas fallenden Strahlen entspricht, welche mithin zwischen 12 und 4 Metern wechseln kann, ist ein weifser oder ein durchsichtiger Schirm aufgestellt, auf welchen sich die Beugungserscheinungen projiciren.

Eisenlohr hat nun mit der beschriebenen Vorrichtung ein von Schwerd angefertigtes Gitter, bestehend aus 1440 parallelen Linien, deren jede 0,0116 Millimeter Breite hat und von der nächsten um 0,0375 Millimeter absteht, verbunden. Das sichtbare, durch dieses Gitter erhaltene Beugungsspectrum erweiterte sich, wenn man es auf einen fluorescirenden Schirm fallen liefs, beträchtlich auf Seite der brechbarsten Strahlen. Eisenlohr giebt an, aufserdem gefunden zu haben, dafs in diesem Falle das Spectrum auf Seite der brechbarsten, ultravioletten Strahlen vollkommen scharf und bestimmt begrenzt erschien, so dafs hierdurch eine exacte Bestimmung der Wellenlänge *des Grenzstrahles* ermöglicht wurde. Nach der Formel: $\lambda = e \sin \psi$, wo e den Abstand der Gitteröffnungen und ψ den Beugungswinkel bedeutet, oder vielmehr nach der für kleine Werthe von ψ mit jener identischen Formel: $\lambda = e \frac{\Delta}{B}$, worin B den senkrechten Abstand des auffangenden Schirmes vom Objectivglase, Δ die Hälfte des Abstandes eines gleich brechbaren Strahles im ersten rechten und ersten linken Beugungsbilde auf dem Schirme bezeichnen, führte Eisenlohr die Bestimmung der Wellenlänge des Grenz-

Das ultraviolette Licht. strahles aus, und fand aus dem Gitterspectrum auf Chininpapier im Mittel 0,0003540 Millimeter. Für das äufserste sichtbare Roth ergab sich auf gleiche Weise $\lambda = 0,^{mm}0007064$; für das äufserste sichtbare Violett $\lambda = 0,^{mm}0003956$, so dafs also nach Eisenlohr das Licht vom äufsersten Roth bis zum brechbarsten unsichtbaren Strahl eine vollkommene Octave enthält. — Aus einer Bestimmung an dem mittelst eines Flintglasprisma auf Chininpapier entworfenen Spectrum fand Eisenlohr die Wellenlänge des Grenzstrahles ebenfalls genau gleich 0,000354 Millimeter. — Auf Porcellan fiel die ganze Verlängerung des sichtbaren Spectrums weg, welche dagegen auf gewöhnlichem weifsem Papier wahrnehmbar war, wenigstens dann, wenn mittelst eines eingeschalteten violetten Glases ein grofser Theil des sichtbaren Lichtes weggenommen wurde.

In einem Nachtrage zu vorstehender Arbeit theilt Eisenlohr (1) mit, dafs er das beschriebene Beugungsspectrum auf einer Jodcollodiumsilberschichte photographirt habe. Es bildeten sich aufser dem ersten auch noch die zweiten Beugungsspectra rechts und links ab, und Eisenlohr giebt als wesentlichstes Resultat an, dafs die Grenze der unsichtbaren brechbarsten Strahlen auch zugleich die eine Grenze der chemisch auf das Jodsilber wirkenden Strahlen ($\lambda = 0,000354$) sei, und dafs die andere Grenze der weniger brechbaren auf das Jodsilber wirkenden Strahlen ebenso bestimmt und scharf begrenzt und durch die Wellenlänge $\lambda = 0,000433$ characterisirt sei.

Ob die Grenze $\lambda = 0,000354$ in der Natur des Sonnenlichtes begründet sei, oder sich bei Anwendung von Quarzapparaten durch Auftreten von Oscillationen von noch kürzerer Dauer noch erweitern würde, darüber läfst sich aus Eisenlohr's Arbeit ein sicheres Urtheil nicht gewinnen. Dafs sich bei Einschaltung transparenter Glas-

(1) Pogg. Ann. XCIX, 159; Sill. Am. J. [2] XXIII, 116.

Das ultraviolette Licht.

platten das Spectrum nicht verkürzte, giebt für die erstere Annahme keine ausreichende Bürgschaft, da die Strahlen ohnedem die Glaslinse und das Planglas, worauf das Gitter sich befand, durchdringen mufsten.

Crookes (1) hat einen Apparat construirt, von ihm »*Spectrum camera*« genannt, welcher geeignet ist, beliebige Substanzen der Wirkung des Spectrums, insbesondere des ultravioletten Lichtes, auszusetzen. Am oberen Ende einer Röhre, welche der Richtung der Sonnenstrahlen parallel gestellt wird, befindet sich eine Spalte, und der durch dieselbe dringende Lichtstreif trifft am unteren Ende auf zwei Quarzprismen, welche ihre Dispersion summiren und so geschliffen sind, dafs die Strahlen bei ihrer kleinsten Ablenkung in Richtung der optischen Axe durchgehen. Die Kammer, in welche die den Spalt tragende Röhre mit ihrem unteren Ende einmündet, ist gleichfalls gegen den Horizont geneigt, und an ihrem oberen Ende befindet sich eine Coulisse, in welche eine matte Glastafel oder Platten mit beliebigen Substanzen, welche der Wirkung des Spectrums ausgesetzt werden sollen, eingeschoben werden können. Das Spectrum wird durch eine Quarzlinse von 12 Zoll Brennweite auf diesen Platten in scharfer Zeichnung entworfen, so dafs die Fraunhofer'schen Linien zu sehen sind.

Crookes fand bei Anwendung seines Apparates einen wesentlichen Unterschied zwischen den chemisch wirkenden Strahlen des Sonnenlichtes und des Gaslichtes. Die ersteren sind von der Linie G nach der brechbareren Seite hin so mächtig, dafs dagegen die chemische Wirksamkeit der zwischen F und G, im Blau und brechbarsten Grün gelegenen Strahlen, derjenigen also, welche vorzugsweise auf Bromsilber wirken, ganz zurücktritt; im Gaslicht dagegen liegt der gröfste Theil der photogenischen Strahlen

(1) Phot. Soc. J. 1856, Nr. 38, 292; Pogg. Ann. XCVII, 616; Cosmos VIII, 90.

Das ultraviolette Licht.

im sichtbaren Spectrum, daher bei solchen meteorologisch-photographischen Registrirungen, bei welchen mit Gaslicht gearbeitet wird, dem jodirenden Bade (Jodkalium) etwas Bromkalium zugesetzt werden mufs. — Eine weitere Bestimmung machte Crookes mit dem beschriebenen Apparat bezüglich der Glassorte, welche als Fenster zur Erhellung eines photographischen Laboratoriums den Vorzug verdient. Er fand, dafs das gewöhnlich angewendete calicogelbe Glas in hohem Grade unzweckmäfsig, dagegen dunkelorangefarbenes absolut opak für die Strahlen jenseits der Linie E ist, während es die sichtbaren Strahlen von geringerer Brechbarkeit mit grofser Leichtigkeit durchläfst. Eine Platte dieses letzteren Glases leistet bezüglich der Abhaltung photogenischer Strahlen so viel, als 4 bis 5 Platten von calicogelbem Glase.

Endlich fand Crookes mittelst seines Apparates, dafs das Sonnenlicht zu allen Jahreszeiten am Mittag mehr Strahlen von hoher Brechbarkeit enthält, als am Morgen und Abend; dafs ferner die Menge des ultravioletten Lichtes und namentlich seine Ausdehnung auf Seiten der brechbarsten Strahlen am Mittag vom Wintersolstitium bis zum Sommersolstitium hin stetig zunimmt.

Farbenmischung.

Maxwell (1) hat Mischungen aus Mineralblau (B) und Chromgelb (G) in verschiedenem Verhältnifs bereitet und sie nach einer Methode, welche in einer uns nicht vorliegenden Publication (2) beschrieben ist, mit Mischungen aus drei Normalfarben : Zinnober (Z), Ultramarin (U) und Smaragdgrün (S) verglichen. Folgende Uebersicht giebt die Antheile der drei Normalfarben, deren Mischung mit 100 Antheilen der Mischung $B^n G^n$ gleichen optischen Werth hat. — Die Summe der Antheile characterisirt den Glanz der Mischung $B^n G^n$ im Ganzen. Die negativen Werthe von U zeigen an, dafs aus Z, U, S eine mit $B^n G^n$ äquivalente Mischung nicht erhalten werden konnte.

(1) Instit. 1856, 444. — (2) Phil. Trans. of the Royal Soc. of Edinb. Vol. XXI, Part II.

Farbenmischung.

Mischungen aus Mineralblau und Chromgelb				Normalfarben Z		U		S		Summe
B⁸		100	=	2	+	36	+	7	=	45
B⁷	G¹	100	=	1	+	18	+	17	=	37
B⁶	G²	100	=	4	+	11	+	34	=	49
B⁵	G³	100	=	9	+	5	+	40	=	54
B⁴	G⁴	100	=	15	+	1	+	40	=	56
B³	G⁵	100	=	22	−	2	+	44	=	64
B²	G⁶	100	=	35	−	10	+	51	=	76
B¹	G⁷	100	=	64	−	19	+	64	=	109
	G⁸	100	=	180	−	27	+	124	=	277

Aus dem Blau und Gelb des Spectrums, welche auf sehr verschiedene Arten gemischt wurden, erhielt Maxwell niemals Grün (1).

Challis (2) hat versucht, eine Theorie der Farbenmischung aus den Grundsätzen der Wellentheorie des Lichtes abzuleiten. Was den theoretischen Theil der Arbeit betrifft, so gehen wir auf denselben hier nicht ein, weil Challis dabei die frühere Arbeit Grailich's (3) über denselben Gegenstand, in welcher die Ausgangspunkte dieselben sind, die Durchführung aber eine weit vollständigere ist, unberücksichtigt gelassen hat. Bezüglich der experimentellen Daten, welche Challis in seiner Arbeit heranzieht und zu Schlüssen benutzt, hat sich derselbe, wie Stokes (4) in einer besonderen Note gezeigt und Challis (5) in einer Erwiderung nicht hinlänglich widerlegt hat, in mancher Beziehung im Irrthum befunden; so namentlich darin, daſs er die viel besprochenen Beobachtungen Brewster's über Farbenänderung des Lichtes beim Durchgang durch absorbirende Medien, mit der von demselben Forscher beobachteten Epipolisirung, oder der von Stokes festgestellten Aenderung der Brechbarkeit verwechselt, während doch Helmholtz (6) nachgewiesen hat, daſs die erwähnten Beobachtungen Brewster's über Absorption in far-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 128. — (2) Phil. Mag. [4] XII, 329. — (3) Jahresber. f. 1854, 139. — (4) Phil. Mag. [4] XII, 421. — (5) Phil. Mag. [4] XII, 521. — (6) Jahresber. f. 1852, 131.

bigen Medien auf subjectiver Täuschung oder auf Unvollkommenheiten des Apparates beruhten. Stokes bemerkt, dafs die von Brewster in jener Untersuchung angewendeten Medien weder epipolische Dispersion (welches Phänomen auf die Einwirkung von in farbigen Flüssigkeiten suspendirten festen Theilchen zurückgeführt ist), noch auch Fluorescenz zeigen.

Dichromatische Flüssigkeiten.

Gladstone (1) theilt Beobachtungen über dichromatische Eigenschaften verschiedener Flüssigkeiten mit. Er schlofs dieselben in ein keilförmiges Gefäfs mit durchsichtigen Wänden ein, analysirte prismatisch das durch verschieden dicke Flüssigkeitsschichten gegangene Licht und erhielt unter Anderm folgende Resultate. Eine Basis, z. B. Chromoxyd, giebt nahe das nämliche Spectrum, mit welcher Säure man sie verbinden mag, obwohl dem unbewaffneten Auge die Lösungen sehr ungleich gefärbt erscheinen. Das citronsaure Eisenoxyd erscheint grün, braun oder roth, je nach der Dicke der Schichte. Es läfst am leichtesten Roth, dann Orange, dann Grün durch, und absorbirt den brechbareren Theil des Spectrums ganz. Neutrale Lackmuslösung erscheint blau oder roth, je nachdem die Lösung concentrirt oder die Schichte dick ist. Die Alkalien entwickeln die blaue Farbe, die Säuren namentlich das Orange, indem sie das Minimum der Durchsichtigkeit nahe an das Blau verlegen. Borsäure entwickelt das Violett. Alkalische Lackmuslösung kann so concentrirt werden, dafs sie roth erscheint, während sehr verdünnte saure Lösung einen blau-purpurnen Schein hat.

Elementare Theorie optischer Instrumente.

Eine Arbeit Maxwell's (2) über eine elementare Theorie optischer Instrumente liegt in zu kurzem Auszuge vor, als dafs wir im Allgemeinen näher darauf eingehen könnten. Wir führen nur Folgendes an. Die Bildebene

(1) Instit. 1856, 407; Sill. Am. J. [2] XXII, 412. — (2) Phil. Mag. [4] XII, 402.

eines unendlich entfernten Objectes nennt Maxwell *Hauptfocalebene*, den Punkt, in welchem sie die Axe schneidet, *Hauptfocus*, den Punkt, in welchem eine Verbindungslinie zwischen einem Objectpunkte und dem entsprechenden Bildpunkte die Axe schneidet, *Focalcentrum*, den Abstand des Hauptfocus vom Focalcentrum *Hauptfocallänge*. Es giebt für jedes Instrument zwei *Hauptfocalpunkte*, entsprechend den in entgegengesetzter Richtung einfallenden Parallelstrahlen. Nimmt man an, dafs die Strahlen immer in gleicher Richtung durch das Instrument gehen, so nennt Maxwell den Focus der einfallenden Strahlen, im Fall die ausfahrenden Strahlen parallel sind, *ersten Hauptfocus*, und den Focus der ausfahrenden Strahlen, wenn die einfallenden parallel sind, *zweiten Hauptfocus*. Ist nun Q_1 irgend ein Focus einfallender Strahlen, P_1 der Fufspunkt des Perpendikels von Q_1 auf die Axe, Q_2 der Focus der entsprechenden ausfahrenden Strahlen, P_2 der Fufspunkt des entsprechenden Perpendikels, sind ferner F_1 und F_2 der erste und zweite Hauptfocus, A_1 und A_2 das erste und zweite Focalcentrum, so bestehen immer die folgenden Gleichungen

Elementare Theorie optischer Instrumente.

$$\frac{P_1F_1}{A_1F_1} = \frac{P_1Q_1}{P_2Q_2} = \frac{F_2P_2}{F_2A_2},$$

worin die Linien im Sinne des Fortgangs der Strahlen positiv zu nehmen sind. Diese Gleichungen geben die Lage und Gröfse des Bildes jedes beliebigen Objectes.

Von Seidel (1) ist eine in hohem Grade klare und lehrreiche Darstellung der Theorie der Fehler der optischen Instrumente in populärem Gewande erschienen, nachdem die bezüglichen mathematischen Entwickelungen von demselben Forscher (2) schon früher gegeben worden waren. Seidel zeigt, dafs die vollständige Entwickelung der

(1) Abhandl. der naturwissensch.-technischen Commission bei der k. bayerisch. Acad. d. Wissensch. in München, I, 229. — (2) Astronom. Nachrichten Nr. 1027 bis 1029.

Elementare Theorie optischer Instrumente.

Fehler (vollständig mit Einschlufs der Glieder, welche mit den dritten Dimensionen der kleinen Gröfsen multiplicirt sind, während die Glieder fünfter und höherer Ordnung ausgeschlossen bleiben) auf 5 Glieder führen, welche, gleich Null gesetzt, fünf Bedingungsgleichungen für das Zustandekommen eines präcisen, ebenen und perspectivisch richtigen Bildes geben. Wenn der ersten dieser Bedingungsgleichungen genügt ist, so bildet der Punkt in der Mitte des Gesichtsfeldes sich scharf als Punkt ab, alle übrigen Punkte aber noch als Kreischen, welche um so kleiner sind, je näher die Punkte der Mitte liegen. Das Erfüllen der zweiten Bedingungsgleichung bewirkt, dafs die von aufsercentrischen Punkten ausgehenden Strahlenkegel irgendwo in eine horizontale Brennlinie, an einer anderen Stelle in eine verticale Brennlinie zusammengehen und die Befriedigung der dritten Bedingungsgleichung macht diese beiden Stellen zusammenfallen, so dafs nun alle Punkte des Objectes im Bilde sich gleichfalls durch Punkte darstellen. Der Ort aller dieser Bildpunkte ist aber noch eine gekrümmte Fläche, welche erst durch Erfüllung der vierten Bedingungsgleichung in eine Ebene verwandelt wird. Nun fehlt dem Bilde allein noch die perspectivische Richtigkeit, insofern die in verschiedenem Abstande vom Centrum befindlichen Theile des Bildes in ungleichem Mafsstabe verzeichnet sind, so dafs z. B. eine quadratische Einfassung des Objectes sich im Bilde als eine Figur mit einwärts oder auswärts gekrümmten Seiten darstellt. Durch Erfüllung der fünften Bedingungsgleichung wird auch die perspectivische Richtigkeit des Bildes hergestellt.

Auch von Breton (1) sind einige Abhandlungen erschienen, in welchen die Bedingungen für die Deutlichkeit des Bildes in optischen Instrumenten auch aufserhalb der Axe entwickelt sind, und zwar zunächst für Objective der

(1) Compt. rend. XLII, 488. 541. 741.

Camera obscura und für Brillengläser. In einer folgenden Abhandlung (1) untersucht Breton die Krümmung der Focalflächen im Falle von Objectiven, welche aus einer beliebigen Zahl miteinander in Berührung stehender Objectivgläser bestehen. Auf die Entwickelungen selbst einzugehen, würde der Raum uns nicht gestatten.

Optische Instrumente. Mikroscop und Mikroscopie.

Ueber die Frage, wie weit bei solchen mikroscopischen Objecten, welche in eine Balsamschichte zwischen Deckgläschen eingeschlossen sind, die Apertur des Objectives noch nutzbar sei, hat eine elementar-optische Discussion zwischen Wenham (2) und Bailey (3) stattgefunden.

A. S. Johnson (4) hat die von Bailey (5) angegebene Vorrichtung (*universal indicator*), welche zur leichten und sicheren Wiederauffindung kleiner mikroscopischer Objecte dient, in der Weise abgeändert, dafs dieselbe mittelst Schrauben verschiebbar ist und daher zugleich als beweglicher Objectträger dient.

Ogden N. Rood (6) hat beschrieben, wie man ein zusammengesetztes Mikroscop zu verschiedenen Nebenzwecken, z. B. zur Messung von Krystallwinkeln, von Brechungscoëfficienten und Polarisationswinkeln nutzbar machen kann. Er beschreibt drei verschiedene goniometrische Methoden, welche anzuwenden sind, je nachdem die Krystallflächen gröfser als $1/_{500}$ Zoll, kleiner als $1/_{500}$ Zoll, oder mit einfacher Loupe gar nicht mehr sichtbar sind.

Im Auftrage des Vereins für Mikroscopie zu Giefsen hat H. Welcker (7) Mittheilungen über die Aufbewahrung mikroscopischer Objecte gemacht, in welchen namentlich der Vortheile gedacht ist, welche zu diesem Zwecke der Wasserglasfirnifs in mannichfacher Beziehung bietet. Die

(1) Compt. rend. XLII, 960. — (2) Sill. Am. J. [2] XXI, 103. — (3) Sill. Am. J. [2] XXI, 105. — (4) Sill. Am. J. [2] XXI, 386. — (5) Jahresber. f. 1855, 186. — (6) Sill. Am. J. [2] XXI, 106. — (7) Ueber Aufbewahrung mikroscopischer Objecte, nebst Mittheilungen über das Mikroscop und dessen Zubehör, von H. Welcker, Giefsen 1856.

gedachten Mittheilungen enthalten ferner Welcker's Vorschläge für eine einfache Einrichtung einer Objectdrehscheibe, für eine bequeme Herstellung der Okularfadenkreuze und eine vereinfachte Form des Mikrotoms.

Optisches Goniometer.

Haidinger (1) hat die neue Einrichtung eines optisch-mineralogischen Aufschraubegoniometers beschrieben, welches nicht nur zur Messung der Krystallwinkel, sondern auch der Brechungscoëfficienten des ordentlichen und aufserordentlichen Strahles, der Winkel der optischen Axen innerhalb zweiaxiger Krystalle, endlich der Winkel, welche die Elasticitätsaxen mit den krystallographischen Linien, Kanten oder Axen einschliefsen, dienen soll.

Stauroscop.

Kobell (2) hat, im Anschlusse an seine früheren Mittheilungen (3), die Resultate weiterer stauroscopischer Beobachtungen an Krystallen veröffentlicht, die Ergebnisse zusammengestellt und Bemerkungen über Pleochroïsmus hinzugefügt. Die an einer grofsen Zahl von Krystallen neu angestellten Beobachtungen bestätigten die schon im vorhergehenden Jahresberichte besprochene Anwendbarkeit und Nützlichkeit des Stauroscops zur Unterscheidung der in verschiedene Systeme gehörigen Krystalle. Wir müssen bezüglich der Einzelnheiten auf die Abhandlung selbst verweisen, und heben hier nur hervor, dafs Kobell die Krystalle des unterschwefligs. Kalks, welche bekanntlich zur Annahme eines besonderen diklinometrischen Krystallsystems Veranlassung gaben, ihrem stauroscopischen Verhalten nach mit Bestimmtheit als triklinometrisch betrachtet.

Optisches Verhalten regulär krystallisirter Substanzen.

Marbach (4) hat seine Beobachtungen über die Polarisationserscheinungen an krystallisirten Substanzen, insbesondere des regulären Systems, fortgesetzt. Wurde chlors. Natron in einer Glasröhre geschmolzen in den Pola-

(1) Wien. Acad. Ber. XVIII, 110; Pogg. Ann. XCVII, 590. — (2) Gelehrte Anzeigen d. bayer. Acad. d. Wissensch. XLIII; J. pr. Chem. LXIX, 217. — (3) Jahresber. f. 1855, 140. — (4) Pogg. Ann. XCIX, 451.

Optisches Verhalten regulär krystallisirter Substanzen.

risationsapparat gebracht, so gab es, so wenig wie in wässeriger Lösung, eine Einwirkung auf das polarisirte Licht zu erkennen. Diese trat auch nach dem Erstarren zu einer glasartigen Masse noch nicht ein, sondern erst dann wieder, wenn die Masse in Wasser gelöst und krystallisirt wurde. — Wurden Krystalle, welche in gleichem Sinne auf das Licht wirkten, gelöst, von den aus dieser Lösung neugebildeten Krystallen die rechten von den linken getrennt, so waren es niemals gleiche Gewichte, auch wuchsen diese Krystalle, mochten sie in Lösungen aus gleichartigen oder aus ungleichartigen Krystallen gebracht werden, ohne Unterschied (1).

Bei dem broms. Natron ist die Bestimmung der unsymmetrischen Krystallform etwas zweifelhaft und schwankend, weil aufser dem Tetraëder, an welches sich unsymmetrisch Pyritoëderflächen anlegen, meist noch das Gegentetraëder, wenn auch sehr zurücktretend, erkennbar war. Marbach will beide Arten Tetraëderflächen nicht als gleichartig (einem Octaëder zugehörig) betrachten. Allein häufig zeigten sich Krystalle, welche als »entgegengesetzt gewendete« (wie Marbach die unsymmetrischen Hemiëdrieen, Tetartoëdrieen u. a. bezeichnet) erschienen, optisch gleichwirkend.

Das Fünffach-Schwefelantimon-Schwefelnatrium (3 NaS + SbS_5 + 18 HO) krystallisirt in Tetraëdern, deren Ecken durch das Gegentetraëder abgestumpft sind. Häufig treten Pyritoëderflächen auf und die Circularpolarisation, welche die Substanz im krystallinischen Zustand zeigt, erscheint von der Orientirung der Krystallflächen in der Art abhängig, dafs diejenigen Krystalle rechts drehen, bei welchen ein rechtsgewendetes Haupttetraëder mit einem rechten Pyritoëder combinirt ist (oder bei welchen beide Hemiëdrieen als linke genommen werden können), links diejenigen Krystalle, bei welchen eine jener Hemiëdrieen eine rechte, die

(1) Vgl. hierüber Instit. 1856, 257.

Optisches Verhalten regulär krystallisirter Substanzen.

andere eine linke ist. Wo beide Pyritoëder an demselben Krystall auftreten, sind die gröfser ausgebildeten Pyritoëderflächen mafsgebend; doch ist diese letztere Bestimmung nicht ohne Ausnahme. Lösungen des genannten Salzes drehen die Polarisationsebene gar nicht, daher die optische Wirkung, ähnlich wie bei dem Quarz, bei dem chlors. und broms. Natron, sowie bei dem essigs. Uranoxyd-Natron, auf der krystallinischen Aggregation beruht und nicht etwa eine den Moleculen selbst inhärirende Eigenschaft ist. Eine Schichte von 1 Par. Linie Dicke des genannten Salzes lenkt die Polarisationsebene der Uebergangsfarbe um 6° ab. Bezüglich der verschiedenen Farbenstrahlen gelten dieselben Gesetze, wie beim Quarze.

Auf die detaillirte Mittheilung der Polarisationserscheinungen, welche Marbach am Jodstibtriäthyl Sb $(C_4H_5)_3$, J (1), an dem octaëdrischen Borax ($NaO + 2\,BO_3 + 5\,HO$), an der broms. Magnesia ($MgO + BrO_5 + 6\,HO$) und am broms. Zinkoxyd ($ZnO + BrO_5 + 6\,HO$) beobachtete und welche der sogenannten *polarisation lamellaire* angehören, gehen wir hier nicht ein. Jene Erscheinungen haben die gröfste Aehnlichkeit mit den im vorjährigen Berichte (2) erwähnten, von Marbach am broms. Nickeloxydul und Kobaltoxydul beobachteten Phänomenen.

Totale Reflexion an doppelbrechenden Medien.

Senarmont (3) hat die Gesetze der Doppelbrechung unter einem neuen Gesichtspunkte behandelt, so, dafs daraus eine experimentelle Untersuchungs- oder Prüfungsmethode sich ergab, welche nicht in einer Messung gesonderter numerischer Werthe besteht, sondern ein Ganzes gleichzeitiger Effecte gemeinschaftlich umfafst und die Continuität der Gesetze gleichsam in graphischer Darstellung erkennen läfst. Es besteht diese Methode in dem Studium der Erscheinungen der totalen Reflexion. Ein Lichtpunkt in einem

(1) Jahresber. f. 1855, 580. — (2) Jahresber. f. 1855, 141. — (3) Compt. rend. XLII, 65; Instit. 1856, 48; Pogg. Ann. XCVII, 605.

einfach brechenden Mittel, welches durch eine ebene Grenzfläche von einem zweiten einfach brechenden Mittel getrennt ist, giebt auf dieser Trennungsfläche eine kreisrunde Grenzlinie der totalen Reflexion, welche gleichsam eine durchsichtige Oeffnung in einer opaken Wand umschliefst. In weifsem Lichte ist die Grenzlinie mit Regenbogenfarben umsäumt.

Totale Reflexion an doppelbrechenden Medien.

Ist das zweite Mittel ein doppelbrechender Körper, so sind im Allgemeinen zwei Grenzlinien der totalen Reflexion, entsprechend den beiden gebrochenen Strahlen, vorhanden.

Bei *optisch einaxigen* Krystallen, gleichgültig, ob positiv oder negativ, ist, wenn der Brechungscoëfficient des mit dem Krystall in Berührung gebrachten Mittels *gröfser* ist, als die *beiden* Hauptbrechungscoëfficienten des Krystalles, der erste Farbenring kreisrund, der zweite im Allgemeinen elliptisch und mit dem ersteren concentrisch. Bei positiven Krystallen ist der gröfste, bei negativen der kleinste Durchmesser der Ellipse winkelrecht zum Hauptschnitt; bei den ersteren hüllt die Ellipse den Kreis, bei den letzteren der Kreis die Ellipse ein.

Wenn die brechende Fläche auf der optischen Axe senkrecht steht, sind die Grenzcurven concentrische Kreise; wenn jene der Axe parallel gerichtet ist, berühren sich Kreis und Ellipse in den Endpunkten entweder der kleinen, oder der grofsen Axe.

Ist der Brechungscoëfficient des berührenden Mittels *gleich dem gröfsten* Brechungscoëfficienten des Krystalls, so ist bei positiven Krystallen der erste Farbenring kreisrund, der zweite besteht aus zwei auf dem Hauptschnitt senkrechten Graden, welche den Kreis tangiren, wenn die brechende Fläche parallel der optischen Axe gerichtet ist, oder verschwinden, wenn die Trennungsfläche rechtwinkelig auf der optischen Axe steht.

Bei optisch negativen Krystallen verschwindet in diesem Falle der kreisrunde Farbenring. Der zweite ist im Allgemeinen elliptisch, sein gröfster Durchschnitt parallel dem

Totale Reflexion an doppelbrechenden Medien.

Hauptschnitt; er reducirt sich auf einen Kreis oder zwei parallele Gerade, je nachdem die brechende Ebene senkrecht oder parallel zur optischen Axe gerichtet ist.

Liegt der Brechungscoëfficient des berührenden Mittels zwischen den beiden Brechungscoëfficienten des Krystalls, so ist bei positiven Krystallen der erste Farbenring ein Kreis; der zweite, welcher sich erst unter gewisser Neigung entwickelt, ist eine Hyperbel mit zum Hauptschnitt paralleler Hauptaxe, welche gröfser als der Kreisdurchmesser ist und diesem erst dann gleich wird, wenn die brechende Ebene parallel der optischen Axe gerichtet ist. Bei negativen Krystallen verschwindet in dem angegebenen Falle der erste Farbenring, der zweite ist ein Kreis, wenn die brechende Ebene senkrecht zur optischen Axe gerichtet ist; er wird immer stärker elliptisch, wenn jener Winkel kleiner wird, löst sich bei einer gewissen Neigung in zwei dem Hauptschnitte parallele Gerade auf und geht bei noch geringerer Neigung in eine Hyperbel über, deren reeller Durchmesser senkrecht zum Hauptschnitte steht.

Für die *optisch zweiaxigen Krystalle* hat Senarmont die entsprechenden Resultate nur für drei bestimmte Lagen der brechenden Ebene abgeleitet. Es seien n der Brechungscoëfficient des den Krystall berührenden Mittels, n', n'', n''' der gröfste, mittlere und kleinste der drei Hauptbrechungscoëfficienten des Krystalles.

a. Die brechende Ebene stehe senkrecht auf der gröfsten Elasticitätsaxe.

1) $n > n'$. Der erste Ring ist ein Kreis, der zweite eine concentrische einhüllende Ellipse, deren gröfster Durchmesser nach der mittleren Elasticitätsaxe gerichtet ist.

2) $n = n'$. Der erste Ring ist kreisförmig, der zweite besteht aus zwei mit der mittleren Elasticitätsaxe parallelen Geraden.

3) $n' > n > n''$. Der erste Ring ist ein Kreis, der zweite eine aufserhalb des Kreises liegende Hyperbel, deren reelle Axe parallel der kleinsten Elasticitätsaxe liegt.

Totale Reflexion an doppelbrechenden Medien.

4) n $\overline{\overline{<}}$ n″. Es ist nur der Kreis vorhanden.

b. Die brechende Ebene steht senkrecht auf der kleinsten Elasticitätsaxe.

1) n > n′. Der erste Ring ist ein Kreis, der zweite eine concentrische, einhüllende Ellipse, deren gröfster Durchmesser nach der gröfsten Elasticitätsaxe gerichtet ist.

2) n = n′. Der erste Ring verschwindet, der zweite bleibt wie im vorhergehenden Falle.

3) n = n″. Der erste Ring fehlt; der zweite geht in zwei der gröfsten Elasticitätsaxe parallele Gerade über.

4) n < n″. Der erste Ring fehlt; der zweite ist eine Hyperbel, deren reelle Axe parallel der mittleren Elasticitätsaxe läuft.

c. Die brechende Ebene senkrecht zur mittleren Elasticitätsaxe.

1) n > n′. Der erste Ring ist ein Kreis; der zweite eine concentrische Ellipse, deren gröfster Durchmesser parallel der gröfsten Elasticitätsaxe ist. Kreis und Ellipse schneiden sich in vier Punkten, welche den eigentlichen optischen Axen (Axen der inneren konischen, oder äufseren cylindrischen Refraction) parallel sind.

2) n = n′. Der zweite Ring verwandelt sich in zwei der gröfsten Elasticitätsaxe parallele Gerade, welche den Kreis übrigens noch in denselben vier Punkten schneiden, wie vorher die Ellipse.

3) n′ > n > n″. Der zweite Ring ist eine Hyperbel, immer noch mit denselben vier Durchschnittspunkten; die reelle Axe parallel der kleinsten Elasticitätsaxe.

4) n $\overline{\overline{<}}$ n″. Der Kreis verschwindet; die Hyperbel bleibt.

Wir übergehen hier die besonderen Erscheinungen, welche Senarmont mit so grofser Feinheit bezüglich des Verhältnisses derjenigen Strahlen, welche entweder die innere konische und äufsere cylindrische, oder die innere

Totale Reflexion an doppelbrechenden Medien.

uniradiale und äufsere konische Refraction erlitten haben, zur totalen Reflexion aufgedeckt hat. Der experimentelle Nachweis dieser, sowie der vorher aufgezählten Erscheinungen ist, wie Senarmont bemerkt, dadurch erschwert, dafs der doppelte Farbenring nur dann erscheint, wenn der Brechungscoëfficient des berührenden einfachbrechenden Mittels gröfser ist, als sämmtliche, oder doch wenigstens als zwei der Brechungscoëfficienten des Krystalls, und dafs diese letzteren merklich ungleich sein müssen. Unter den Flüssigkeiten genügte der Schwefelkohlenstoff noch am besten, obgleich sein aufserordentlich grofses Dispersionsvermögen die Farbenringe so verbreitert, dafs sie nur in verwaschenen unbestimmten Contouren erscheinen. Homogenes Licht thut zwar in dieser Beziehung bessere Dienste, ist aber nicht in genügender Intensität zu haben. — Unter den Krystallen sind gerade diejenigen, welche sich sonst am besten zu optischen Versuchen eignen, zur Prüfung der obigen Erscheinungen nicht geeignet, weil ihre Brechungscoëfficienten gröfser oder eben so grofs als diejenigen des Schwefelkohlenstoffs sind. Die unter den gewöhnlichen Umständen in Laboratorien künstlich dargestellten Krystalle sind meist zu klein, und Senarmont spricht die Hoffnung aus, dafs ihm durch gröfsere, bei industriellen Processen gewonnene Krystalle die Möglichkeit der experimentellen Prüfung der von ihm abgeleiteten Sätze geboten werde.

Bewegung des Lichtes in optisch-einaxigen Zwillingskrystallen.

Nachdem Grailich seine Untersuchung über die Bewegung des Lichtes in optisch-einaxigen Zwillingskrystallen, welche schon öfter Gegenstand von Mittheilungen in diesen Berichten (1) gewesen ist, zum Abschlufs gebracht hat, ist von ihm eine gedrängte Uebersicht der Hauptresultate jener Untersuchung gegeben worden (2). Wir können leider hier das elegante Resumé nicht wiedergeben, sondern müssen uns darauf beschränken, einige Sätze nachzu-

(1) Jahresber. f. 1853, 183; f. 1854, 158; f. 1855, 136. — (2) Wien. Acad. Ber. XIX, 226; Pogg. Ann. XCVIII, 208.

tragen, welche in unseren früheren Mittheilungen nicht enthalten waren.

Bewegung des Lichtes in optisch-einaxigen Zwillingskrystallen.

Totalreflexion kann an Zwillingsflächen, wegen der Gleichheit des Reflexions- und Brechungswinkels (1), nicht eintreten; wohl aber bei negativen Krystallen, dafs eine einfallende ordentliche Welle nur noch ordentliche Wellen, bei positiven Krystallen, dafs eine einfallende aufserordentliche nur noch aufserordentliche Wellen durch Zurückwerfung und Brechung erzeugt. So findet man z. B. einen elliptischen Kegel als Grenzkegel der ordentlichen Reflexion und Brechung für den Kalkspath und einen eben solchen als Grenzkegel der einfachen aufserordentlichen Reflexion und Brechung im Quarze. Es kann in Folge dieser Verhältnisse geschehen, dafs ein Lichtstrahl, welcher unter gewissen Incidenzen durch einen Zwillingskrystall dringt, dreigetheilt aus demselben austritt; so dafs man z. B. aus dem Kalkspath zwei ordentliche und ein aufserordentliches Bild erhält.

Die Veränderungen der geometrischen Gestalt eines durch eine Zwillingsebene gehenden Lichtkegels fafst Grailich kurz folgendermafsen zusammen:

α) Wenn der einfallende schiefe elliptische Lichtkegel aus ordentlichen Strahlen besteht. — Dann ist der gebrochene ordentliche Strahlenkegel die ununterbrochene Fortsetzung des einfallenden. Der gebrochene aufserordentliche Strahlenkegel ist ebenfalls schief, aber im Allgemeinen vom vierten Grade.

β) Wenn der einfallende schiefe elliptische Lichtkegel aus aufserordentlichen Strahlen besteht. — Dann ist der gebrochene ordentliche Strahlenkegel schief und elliptisch, selbst wenn der einfallende vom vierten Grade sein sollte. Der gebrochene aufserordentliche Strahlenkegel ist schief und stets von demselben Grade, wie der einfallende.

(1) Jahresber. f. 1855, 137.

Bewegung des Lichtes in optisch-einaxigen Zwillingskrystallen.

Verwickelt und zum Theil höchst merkwürdig gestalten sich die Intensitätsverhältnisse der auf Zwillingsflächen treffenden Strahlen. Z. B. 1) die einfallende ordentliche Welle geht zwar ungebrochen in das zweite Individuum über, erleidet aber dennoch eine Schwächung ihrer Lichtstärke durch ordentliche Reflexion; auch abgesehen von der gleichzeitigen Erregung aufserordentlicher gebrochener und reflectirter Wellen. Es findet also hier unter jeder Incidenz ein Verhältnifs statt, wie es bei einfach brechenden Medien nur unter normaler Incidenz vorkommt, nämlich theilweise Reflexion neben ungebrochenem Eindringen eines Antheiles des Strahles ins zweite Mittel. 2) Im Hauptschnitt pflanzen sich die ordentlichen Strahlen ohne Aenderung ihrer Intensität ins zweite Individuum fort. Da sie auch ihre Richtung beibehalten, so repräsentirt bezüglich dieser Strahlen der Zwilling ein einziges ununterbrochenes Individuum. 3) Die aufserordentlichen Strahlen pflanzen sich im Hauptschnitte zwar auch in ungeänderter Intensität fort, verlassen aber ihre ursprüngliche Richtung. Der Hauptschnitt ist also für die aufserordentlichen Strahlen eine Ebene *der totalen Brechung*, ähnlich wie es bei gewissen (vollständig polarisirenden) isophanen Mitteln für einen senkrecht zur Einfallebene polarisirten Strahl einen Winkel der totalen Brechung giebt. 4) Bei den im Querschnitt (Ebene rechtwinkelig zum Hauptschnitt) fortgehenden Strahlen ist der reflectirte Antheil beträchtlicher, als unter irgend einem anderen Azimut. Unter allen Incidenzen übertrifft das gebrochene Licht das reflectirte bei Weitem an Intensität.

Von den beiden gebrochenen Wellen ist die Amplitude der ordentlichen Welle um so gröfser (sowohl an sich, als im Verhältnifs zur aufserordentlichen Welle), je kleiner der Neigungswinkel α der optischen Axe gegen die Zwillingsebene ist.

Grailich (1) hat ferner eine Anzahl die obige Theorie vollkommen bestätigender Beobachtungen mitgetheilt.

Isochromatische Curven in zweiaxigen Krystallen.

Wenn geradelinig polarisirtes homogenes Licht eine senkrecht auf die Mittellinie geschnittene Platte eines optisch zweiaxigen Krystalls durchdringt und dann noch durch einen analysirenden Apparat geht, so beobachtet man ein System dunkler Curven, welche grofse Aehnlichkeit mit Lemniscaten haben. Auch die Rechnung giebt Lemniscaten, wenn man den scheinbaren Abstand des Austrittspunktes eines Strahles von dem Austrittspunkte einer optischen Axe dem Sinus des Winkels dieser beiden Richtungen proportional setzt. — Je gröfser der Winkel der optischen Axen ist, desto mehr weicht jenes Resultat von der Wahrheit ab. P. Zech (2) hat es darum unternommen, die Form der Curven mathematisch genau zu bestimmen. Leider verbietet uns der Raum, die sehr elegante Rechnung hier mitzutheilen, als deren Resultat sich folgende Gleichung der Curve ergiebt :

$$\left\{(\alpha^2-\gamma^2)x^2+(\beta^2-\gamma^2)y^2+f^2\gamma^2(\alpha^2-\beta^2)\right\}^2-4f^2\gamma^2(\alpha^2-\beta^2)(\alpha^2-\gamma^2)x^2$$
$$+2f^2\gamma^2n^2\frac{\lambda^2}{d^2}\left\{f^2\gamma^2(\alpha^2+\beta^2)-(\alpha^2+\gamma^2)x^2-(\beta^2+\gamma^2)y^2\right\}-f^4\gamma^4n^4\frac{\lambda^4}{d^4}=0.$$

Hierin sind $\alpha > \beta > \gamma$ die drei Hauptbrechungscoëfficienten, f der Abstand der Bildfläche vom Auge, λ die Wellenlänge des homogenen Lichtes, d die Dicke der Krystallplatte, n die Ordnungszahl der Curve, von einer optischen Axe aus gezählt, oder auch die Anzahl der Wellenlängen, welcher der Gangunterschied der beiden interferirenden Strahlen in einem Punkte der betreffenden Curve gleich ist.

Je näher $\alpha^2-\gamma^2$ an $\beta^2-\gamma^2$ liegt, d. h. je näher die optischen Axen an der Axe der z liegen, ferner je gröfser f gegen die Coordinaten x und y, desto näher kommt die Gleichung der Form :

(1) Instit. 1856, 178. — (2) Pogg. Ann. XCVII, 129.

$$(x^2 + y^2 + p^2)^2 - 4 p^2 x^2 = q^4,$$

welches die Gleichung der Lemniscate ist. P. Zech weist nach, welche einzelne Folgerungen bezüglich der Lage der optischen Axen, des Gangunterschiedes in der Mittellinie selbst u. s. w. sich aus der allgemeinen Gleichung ziehen lassen, und zeigt ferner den Grad der Abweichung der strenge berechneten Curven von der Lemniscate durch Zahlenrechnungen, welche sich auf eine Arragonitplatte von 0,5 Millim. Dicke und auf eine Topasplatte von 1,5 Millim. Dicke beziehen. Bei der ersteren Platte, deren optische Axen einen kleinen Winkel bilden, ist die Abweichung von der Lemniscate gering. Bei der letzteren dagegen, welche einen großen Axenwinkel besitzt, ist die Abweichung, wenn die Phasendifferenz auf mehrere Wellenlängen anwächst, beträchtlich.

Asterismus.

Volger (1) hat Studien über die Lichtstreifen, die hellen Ringe und sternförmigen Figuren gemacht, welche man wahrnimmt, wenn man durch durchsichtige Krystalle nach einer Lichtquelle hinsieht. Die Erscheinungen, welche einzeln unter dem Namen *parhelischer Kreise* und *Heiligenschein* schon von anderen Beobachtern aufgeführt worden sind, beruhen auf Discontinuität der Molecularaggregation. Ohne auf das Detail der Beobachtungen hier einzugehen, führen wir nur als allgemeinstes Resultat an, daſs nach Volger's Ansicht jene Erscheinungen niemals durch die Spaltbarkeitsrichtungen, sondern durch die Zusammensetzungsebenen (von Zwillingen, Drillingen etc.) hervorgebracht werden.

Haidinger (2) hat über die Arbeit Volger's Bericht erstattet.

Beziehungen zwischen Circularpolarisation und Krystallform.

Pasteur (3) hat in dem amylätherschwefels. Baryt (4) ein Beispiel von Verbindungen gefunden, welche, obgleich

(1) Wien. Acad. Ber. XIX, 103. — (2) Wien. Acad. Ber. XIX, 98. — (3) Compt. rend. XLII, 1259; Instit. 1856, 243. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1855, 614.

auf das polarisirte Licht wirkend, weder unter den gewöhnlichen, noch irgend welchen künstlich herbeigeführten Umständen hemiëdrische Krystallisation zeigen (vergl. d. Bericht über organ. Chemie).

Saccharimeter.

Pohl (1) hat das Mitscherlich'sche Saccharimeter (aus zwei Nikols bestehend) zu vielen technisch-optischen Bestimmungen hinreichend brauchbar gefunden, so dafs man des theureren Soleil'schen Instrumentes entbehren könne. Durch Einschaltung eines Glimmerblättchens, welches die Hälfte des Gesichtsfeldes deckt und bei der Nullstellung der Nikols einen der *couleur sensible* möglichst nahekommenden Farbenton zeigt, glaubt Pohl die Sicherheit der Messung erhöht zu haben, weil man immer wieder durch Drehen des Ocularnikols die Hälfte des Sehfeldes, welche das Glimmerblättchen enthält, auf die anfängliche Farbe zurückbringen könne. Es leuchtet indessen nicht ein, wie dies ungeachtet der Dispersion der Polarisationsebenen durch die Flüssigkeit möglich sein soll.

Pohl giebt die Formeln, um den Gehalt von Rohrzucker, Fruchtzucker, Traubenzucker, Stärkezucker und Dextrin in Lösungen aus den am Instrumente gemachten Ablesungen abzuleiten.

Optische Eigenschaften unter dem Einflufs des Magnetismus.

De la Rive hatte in seinem *Traité de l'électricité* den Satz ausgesprochen, dafs die Drehung, welche durchsichtige Substanzen unter dem Einflufs magnetischer Kraft der Polarisationsebene des Lichtes ertheilen, im Allgemeinen um so gröfser sei, je stärker die betreffenden Substanzen das Licht brechen. Verdet (2) hat nun aus einer gröfseren Zahl von Beobachtungen, welche er an Flüssigkeiten, namentlich an Salzlösungen anstellte, den Schlufs gezogen, dafs jener von de la Rive aufgestellte Satz keineswegs allgemeine Gültigkeit habe. Er fand unter Anderem folgende

(1) Wien. Acad. Ber. XXI, 492; Chem. Centr. 1857, 1 u. 84. — (2) Compt. rend. XLIII, 529; Arch. ph. nat. XXXIII, 142; Phil. Mag. [4] XII, 483; Pogg. Ann. C, 172.

Optische Eigenschaften unter dem Einflufs des Magnetismus.

Resultate, worin n den mittleren Brechungscoëfficienten bedeutet, R die Summe der Drehungswinkel für die Uebergangsfarbe nach Links und Rechts, entsprechend den beiden Stromrichtungen des Electromagneten und einer Flüssigkeitsschichte von 44^{mm} Dicke.

			n	R
Destillirtes Wasser			1,334	4°00′
Lösung von Salmiak (verdünnt)			1,359	4 45
„	„	Zinnchlorür (verdünnt)	1,364	5 27
„	„	Salmiak (concentrirt)	1,370	5 29
„	„	kohlens. Kali	1,371	4 21
„	„	Chlorcalcium	1,372	4 55
„	„	Zinnchlorür (verdünnt)	1,378	6 10
„	„	Chlorzink	1,394	5 57
„	„	Zinnchlorür (concentrirt)	1,424	8 16
„	„	salpeters. Ammoniak	1,448	3 44
Flüssiger Chlorkohlenstoff (C_2Cl_4)			1,466	5 12

Wenn gewisse Substanzen, z. B. salpeters. Ammoniak, schwefels. Eisenoxydul, im Wasser aufgelöst werden, so vermindert sich dessen magnetische Rotationskraft. Nachdem E. Becquerel beobachtet hatte, dafs Eisenchlorür denselben Einflufs äufsert, glaubte er, wie Verdet bemerkt, die allgemeine Regel aufstellen zu können, dafs die Drehung der Polarisationsebene unter dem Einflufs des Magnetismus in umgekehrtem Verhältnisse zur magnetischen Kraft der Körper stehe. Allein Becquerel selbst hatte schon beobachtet, dafs eine Lösung von schwefelsaurem Nickeloxydul die Polarisationsebene stärker dreht, als das reine Wasser, was gegen die allgemeine Gültigkeit jener Regel spricht. Verdet fand bei Versuchen mit einer gröfseren Anzahl von Eisenoxydul- und Eisenoxydsalzen, dafs nicht nur die Rotationskraft der Lösungen geringer ist, als diejenige einer gleichlangen Säule reinen Wassers, sondern selbst geringer, als die Rotation, welche das in jenen Lösungen enthaltene Wasser für sich geben würde. Die Vermuthung, dafs die eisenhaltigen Substanzen daher die Polarisationsebene des Lichtes in entgegengesetztem Sinne drehen möchten, als das Wasser bei gleicher Strom-

richtung im Electromagneten, fand Verdet bestätigt durch Versuche mit Lösungen von wasserfreien Eisensalzen in reinem Aether oder in reinem Alkohol. Die Lösungen von alkalischen oder anderen metallischen Salzen in Aether oder Alkohol verhielten sich bezüglich der Richtung der Drehung den wässerigen Lösungen analog, so dafs der entgegengesetzte Sinn im vorerwähnten Falle allein auf Rechnung der eisenhaltigen Substanzen zu setzen ist, und somit auch der Grund ersichtlich ist, aus welchem die Rotationskraft des Wassers durch Zusatz der Eisensalze geschwächt wird.

Optische Eigenschaften unter dem Einflufs des Magnetismus.

Die Salze anderer magnetischer Metalle, wie z. B. von Nickel und Mangan, verhielten sich den Eisensalzen keineswegs analog, sie verstärkten vielmehr noch die Rotationskraft des Wassers. Bezüglich der Chrom- und Kobaltsalze konnte Verdet, der starken färbenden Eigenschaften dieser Salze wegen, keine bestimmten Resultate erhalten. — Die Lösungen von salpetersaurem Ammoniak in Wasser lenken zwar die Polarisationsebene weniger stark ab, als eine gleichlange Säule reinen Wassers bei gleicher Stromkraft, aber doch stärker, als das in der Lösung enthaltene Wasser allein die Polarisationsebene ablenken würde. Das salpeters. Ammoniak hat daher eine Rotationskraft von geringerem Grade, aber von gleichem Sinne, wie das Wasser.

Optik der Atmosphäre. Lichtmeteore.

Von Mösta (1) sind Mittheilungen gemacht worden über einige in Chili beobachtete meteorische Lichtphänomene, insbesondere über dem Anscheine nach electrisches Licht, welches öfters wenige Stunden nach Sonnenuntergang von einem hinter dem Rücken der Cordilleren gelegenen Punkte strahlenförmig aufzuschiefsen schien, so dafs es den ganzen Rücken des Gebirgs erleuchtete.

Emsmann (2) beobachtete kurz nach einem Gewitter, nach welchem wieder alsbald klares Wetter mit hellem

(1) Pogg. Ann. XCVIII, 340. — (2) Pogg. Ann. XCVIII, 642.

Lichtmeteore. Sonnenschein eingetreten war, eine Verdoppelung der schon ziemlich niedrig stehenden Sonne, offenbar durch Luftspiegelung, da durch die Verdunstung des mit dem Gewitter herabgefallenen Regenwassers die untere Luftschicht bedeutend abgekühlt war.

Die Erscheinung eines doppelten Regenbogens, verbunden mit eigenthümlichen, sehr prachtvollen Nebenumständen, ist von Chamard (1) beobachtet und beschrieben worden.

Powell (2) hat seinen Bericht über Lichtmeteore fortgesetzt (3).

Cyanometer. F. Bernard (4) beschreibt unter dem Namen »*Cyanometer*« ein Instrument, welches dienen soll, die Farbe des Himmels zu messen. Dasselbe besteht aus zwei Nikols, zwischen welche eine senkrecht zur optischen Axe geschnittene Quarzplatte von 1^{mm} Dicke und aufserdem noch ein dünnes, parallel der Axe geschnittenes Quarzplättchen eingeschaltet sind. An der Seite, an welcher das Licht in den Apparat eintreten soll, ist ein Reflector von weifsem Papier unter dem gehörigen Winkel angebracht. Das weifse Licht, welches derselbe in den Apparat sendet, kann durch die gehörige Stellung des analysirenden Nikols gegen den polarisirenden, sowie durch Veränderungen im Azimut der Axenrichtung in dünnen Quarzplättchen in alle vorkommenden Stufen des Himmelblau umgewandelt werden. Nur bezüglich der Intensität wird die künstliche Farbe hinter der natürlichen zurückstehen, und um dennoch präcise Vergleichung zu ermöglichen, hat Bernard noch eine zweite, mit zwei Nikols versehene Röhre parallel der ersteren dem Apparate zugefügt, welche allein bestimmt ist, die Intensität des natürlichen Himmelblau beliebig zu mäfsigen. Durch rechtwinkelige Reflexionsprismen werden die beiden

(1) Compt. rend. XLIII, 240. — (2) Instit. 1856, 338. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1852, 188. — (4) Compt. rend. XLIII, 982; Instit. 1856, 412; Phil. Mag. [4] XIII, 389.

Sehfelder einander hinreichend genähert, um über ihre völlige Gleichheit urtheilen zu können. Aus den Azimuten des analysirenden Nikols und der optischen Axe des dünnen Quarzplättchens, welche mittelst Nonien an demselben Theilkreise abgelesen werden, kann man mittelst der Fresnel'schen Formeln die Composanten berechnen, mit welchen die einzelnen Farbenstrahlen zu dem blauen Mischtone beitragen. Newton's Regel giebt alsdann die Natur und Intensität der Mischfarbe. Bernard bemerkt, dafs man zur Vermeidung immer sich wiederholender Rechnungen eine Tabelle mit dem doppelten Eingang der beiden genannten Azimute anfertigen könne, und verspricht Mittheilungen über die Berechnung dieser Tabelle, sowie über die mit seinem Instrumente gewonnenen Resultate zu machen.

Cyanometer.

Sonnenrefraction.

W. Thomson hatte aus der mechanischen Theorie der Wärme die Folgerung gezogen, dafs der die Sonnenwärme fortpflanzende Aether in der Nähe der Sonne sich in merklich verdichtetem Zustand befinden und darum eine Refractionswirkung an den in der Nähe der Sonne stehenden Sternen erkennbar sein müsse. Piazzi Smyth (1) hat unter den im Jahre 1838 auf der Sternwarte zu Edinburg gemachten Sternörterbestimmungen einen Fall aufgefunden, in welchem die ausnahmsweise Reinheit der Luft die Beobachtung von hinlänglich nahe an der Sonne stehenden Sternen gestattete, um eine Controle für das Vorhandensein einer besonderen Refraction in der Nähe der Sonne zu bieten. Die Abstände von *β Orionis* und *α Aurigae* von dem am nächsten an der Sonne stehenden *α Orionis* wurden so gefunden, dafs daraus eine Bestätigung der von W. Thomson aus der Theorie gezogenen Schlufsfolgerung sich ergiebt.

(1) Cimento III, 485 aus Monthly Notices of the Royal Astron. Soc. XVI, 120.

Flimmern der Fixsterne.

Ch. Dufour (1) hat aus mehr als 18000 Beobachtungen von Sternfunkeln folgende Resultate abgeleitet: 1) unter übrigens gleichen Umständen funkeln die rothen Sterne mehr, als die weifsen; 2) die Intensität des Funkelns ist nahe proportional dem Product aus der astronomischen Refraction, welche der betreffende Stern erleidet, mit der Dicke der Luftschichte, welche die Strahlen durchdringen; 3) aufserdem scheinen bezüglich des Funkelns die Sterne noch individuelle Unterschiede zu zeigen. — Das unter Nr. 1 angeführte Resultat schliefst sich gut an Arago's Theorie des Sternfunkelns an, insofern für die Interferenz rothen Lichtes ein gröfserer Gangunterschied erfordert wird, als für diejenige brechbarerer Strahlen.

Valée (2) hat Bemerkungen zu Dufour's Publication mitgetheilt, worin er die in derselben enthaltenen Beobachtungsresultate auch aus seiner Theorie des Sternfunkelns ableiten zu können behauptet, einer Theorie, welche uns nicht hinlänglich verständlich ist, um hier darauf eingehen zu können.

Montigny hatte, wie im vorjährigen Berichte (3) erwähnt wurde, die Erscheinung des Flimmerns oder Funkelns der Fixsterne, abweichend von der Ansicht Arago's, durch intermittirendes Abweisen eines Theiles des von dem Sterne ausgehenden Lichtes aus der nach dem Auge des Beobachters gehenden Bahn mittelst totaler Reflexion an dünneren, die Lichtbahn durchziehenden Luftschichten erklärt. Von Donati (4) war gegen diese Erklärung der Einwand erhoben und derselbe Einwand war auch in dem von Plateau (5) über Montigny's Arbeit erstatteten Bericht hervorgehoben worden, dafs man vermöge der totalen Reflexion öfters Doppelbilder des flimmernden

(1) Compt. rend. XLII, 634; Instit. 1856, 139; Arch. ph. nat. XXXII, 305; Bericht von Quetelet, Instit. 1856, 229. — (2) Compt. rend. XLII, 859. — (3) Jahresber. f. 1855, 157. — (4) Jahresber. f. 1855, 158. — (5) Pogg. Ann. XCVIII, 620 und Instit. 1856, 3.

Sternes erhalten müsse, was noch niemals beobachtet worden sei.

Flimmern der Fixsterne.

Montigny (1) bemerkt nun, dafs zur Entstehung eines Doppelbildes sich Umstände vereinigen müfsten, welche man als gleichzeitig stattfindend nicht wohl annehmen könne. Zunächst müfste bei Beobachtung mit freiem Auge und für einen Stern in der Nähe des Zeniths die totalreflectirende dünne Luftschicht auf 1 Meter Länge, für einen Stern in der Nähe des Horizontes und wenn die reflectirende Luftschichte sich in 100 Meter Entfernung vom Beobachter befinde, auf 13 Meter Länge vollkommen eben sein. Beim Beobachten mittelst Fernröhren und bei gröfserer Entfernung der reflectirenden Luftschichte müsse die ebene Luftschichte, wenn sie alle Farbenstrahlen dem Auge des Beobachters zusenden sollte, noch weit länger sein. Ferner müfste, wenn man auch eine solche ebene Schichte von der erforderlichen Länge und Neigung annehmen wolle, diese sich, während sie das zum Auge zu reflectirende Lichtbüschel durchschnitte, sich selbst parallel fortbewegen. Wäre dieser Parallelismus der Bewegung nicht vorhanden, so würde das Spiegelbild des Sterns schwanken, und da zudem die Zeit, während welcher es sichtbar sein könnte, aufserordentlich kurz sei, und der Glanz des directen, nur wenige Minuten von dem Spiegelbild entfernten Sternbildes überwiege, so könne ein merklicher Eindruck nicht zu Stande kommen, auch wenn man nicht annehmen wolle, dafs die einmal total reflectirten Strahlen an anderen Schichten nochmalige Reflexion erlitten.

Zodiakallicht.

Der *American Association for the advancement of science* zu Providence ist von G. Jones ein sehr umfassendes werthvolles Beobachtungsmaterial über das Zodiakallicht vorgelegt worden, aus welchem der genannte Beobachter geschlossen hat, dafs alle seitherigen Hypothesen über die eigentliche Natur jener Lichterscheinung unzulässig sind,

(1) Instit. 1856, 389.

Zodiakallicht. also dafs 1) das Licht nicht von einer die Erde einschliefsenden Hülle herrühren könne; 2) das Licht nicht von einer mit der Sonne concentrischen Substanz, möge diese als atmosphärische Hülle oder als ein Ring, möge sie innerhalb oder aufserhalb der Erdbahn gedacht werden, herrühren könne; 3) dafs die Quelle des Lichtes nicht ein nebelförmiger Planet oder Komet sein könne, möge man dessen Bahn um die Sonne innerhalb oder auch ganz oder theilweise aufserhalb der Erdbahn sich denken. Jones hatte weiter geschlossen, dafs die einzige Annahme, welche nach Beseitigung der vorgenannten übrig sei, darin bestehe, dafs das Licht von einem die Erde umgebenden und von der Sonne beschienenen Ringe herrühre. Der genannte Beobachter führt zur Unterstützung dieser Annahme noch an : 1) dafs in niederen Breiten das Zodiakallicht während des ganzen Jahres sichtbar sei; 2) dafs einem Beobachter, welcher um Mitternacht die Ekliptik im Zenith habe, das Zodiakallicht gleichzeitig am östlichen und am westlichen Himmel sichtbar sei; 3) dafs der Mond zuweilen auch eine dem Zodiakallicht ähnliche Erscheinung hervorbringe. F. A. P. Barnard (1) hat diese Ansicht von Jones einer Kritik unterworfen und dieselbe nicht stichhaltig befunden. Er weist nach 1) dafs das Licht keinen solchen Anblick darbietet, wie ihn ein Ring geben müfste; 2) dafs man nach jener Annahme nicht genügend erklären könne, warum bei beliebigem Wechsel im Beobachtungsorte die Axe der Lichterscheinung keine parallactische Verschiebung erleide; 3) dafs andere geometrische Folgerungen, welche sich aus Jones' Hypothese ergeben, den Beobachtungen widersprechen; 4) dafs, wenn ein die Erde umgebender Nebelring existirte, manche andere Erscheinungen auftreten müfsten, welche niemals beobachtet worden seien. — Leider gestattet der Plan dieser Berichte nicht, auf die interessanten Entwickelungen Barnard's hier näher einzugehen.

(1) Sill. Am. J. [2] XXI, 217 u. 399.

Physiologische Optik. Die Function der Stäbchenschichte der Netzhaut.

Von H. Müller (1) ist die Ansicht ausführlicher begründet worden, daſs die Stäbchenschichte der Netzhaut der eigentlich zur Lichtperception bestimmte Theil sei. Die Begründung stützt sich auf ein erschöpfendes anatomisches Studium der Netzhaut verschiedener Thierklassen und des Menschen. Indem wir bezüglich des anatomischen Materials auf die Abhandlung selbst verweisen, führen wir kurz die für obigen physiologischen Satz von Müller beigebrachten Beweisgründe an. Zunächst sind dieselben negativer Natur, insofern sie darthun, daſs keine andere Schicht der Netzhaut die zur getrennten Auffassung der einzelnen Punkte eines Bildes erforderlichen Bedingungen in sich vereinigt, und zwar a) die inneren Enden der Radialfasern nicht, da diese gerade im gelben Fleck fehlen und gegen das vordere Ende der Retina an Entwickelung zunehmen; b) die Nervenfasern nicht, da eine nämliche Faser von den Bildern mehrerer Punkte getroffen wird und andererseits das Strahlenbüschel eines einzigen Bildpunktes mehrere der übereinandergeschichteten Fasern trifft. Auch ist die Eintrittsstelle der Sehnerven, an welcher nur Fasern liegen, blind, während die Mitte des gelben Fleckes einer continuirlichen regelmäſsigen Faserausbreitung entbehrt; c) die Ganglienzellen nicht, weil sie zu groſs sind, um einem einzelnen sensibeln Punkte in der Axengegend zu entsprechen, und doch kann man nicht wohl annehmen, daſs dieselbe Zelle zwei getrennte Gesichtsempfindungen vermitteln könne. Auch bildet die vielfache Schichtung der Zellen am gelben Fleck hier dasselbe Hinderniſs, wie bei den Fasern; d) die granulöse Schichte nicht, weil in dieser nur etwa die Fortsätze der Ganglienkugeln als Perceptionsorgane in Frage kommen könnten, wogegen aber ihre geringe Regelmäſsigkeit spricht; e) die Körnerschichte

(1) Anatomisch-physiologische Untersuchungen über die Retina des Menschen und der Wirbelthiere, Leipzig 1856.

Die Function der Stäbchenschichte der Netzhaut.

nicht, weil darin die Körner in mehrfachen Reihen hintereinander liegen.

Als positive Argumente dafür, dafs die Stäbchenschicht, welche nach Ausschlufs der genannten Netzhautbestandtheile für die Lichtperception allein noch übrig bleibt, wirklich diese Function habe, kann gelten: 1) dafs die Elemente der Stäbchenschicht mit den Körnern und durch diese mit den Ganglienzellen und Nerven continuirlich sind, so dafs die Zapfen und wahrscheinlich auch die Stäbchen als die Papillen der Sehnervfasern anzusehen sind; 2) dafs die Stäbchenschicht gerade die regelmäfsige mosaikartige Anordnung besitzt, wie sie für die isolirte Auffassung der einzelnen Bildpunkte erfordert wird; 3) dafs diese Fähigkeit der Stäbchen durch ihre optischen Eigenschaften, vermöge welcher ein Lichtkegel nicht aus einem Stäbchen ins andere übergehen kann, vielmehr an den Wandungen des ersteren totale Reflexion erleidet, nur noch erhöht werden kann; 4) dafs im Auge der Cephalopoden eine Stäbchenschicht die innerste der Retina ist, während die anderen nach Aufsen hin folgenden Schichten durch eine Pigmentlage vom Zutritt des Lichtes abgeschlossen sind. Wo die Stäbchen die äufserste Schichte der Retina bilden, ist letztere immer bis zu den Stäbchen hin in hohem Grade durchsichtig; 5) dafs die Stäbchenschichte und die Radialfasern die einzigen der Retina specifisch eigenthümlichen Elemente sind, während alle übrigen Elemente der Netzhaut auch anderwärts vorkommen. Ferner, dafs die Elemente der Stäbchenschichte in ihren physikalisch-chemischen Characteren eine gröfsere Analogie mit Nervenelementen, als mit irgend anderen Elementarbestandtheilen zeigen; 6) dafs sich eine sehr nahe Uebereinstimmung zwischen der Gröfse der sensibeln Elemente und den kleinsten noch wahrnehmbaren Distanzen nachweisen läfst (beides etwa 0,005 Millimeter); 7) dafs man den Schatten der Netzhautgefäfse noch wahrnimmt (Purkinje'sche Aderfigur), was beweist, dafs die sensible Schichte hinter den Gefäfsen liegt.

Strahlen im Auge.

H. Meyer (1) hat eine sehr ausführliche Untersuchung über die Strahlen veröffentlicht, welche man beim Betrachten eines entfernten leuchtenden Punktes aus dem eigentlichen Bild dieses Punktes in unregelmäfsiger Weise heraustretend wahrnimmt. Aus dem umfangreichen Beobachtungsmaterial, welches Meyer aus eigener Erfahrung, sowie aus der von Fliedner, Hassenfratz, Joslin, Fechner u. A. beibringt, geht hervor, dafs der Entstehungsgrund jener Strahlen im Auge selbst zu suchen und die Erscheinung bei verschiedenen Individuen ganz ungleich ist. Weiter zeigt Meyer, dafs die Ursache der Erscheinung hinter der Iris gelegen sein müsse, und er glaubt schliefslich annehmen zu dürfen, dafs jene Strahlen Beugungslinien seien, verursacht durch Spalten in der Linse oder durch die Verzweigung der in die hintere Linsenkapsel eintretenden Adern. Auf den Gang der umfangreichen Erörterungen können wir hier nicht näher eingehen.

Künstliche Anpassung des Auges.

Breton (2) theilt mit, dafs er durch Compression des Augapfels mittelst Zeigefinger und Daumen seine deutliche Sehweite auf das Doppelte und Dreifache erweitern kann. Wenn beim Betrachten von Druckschrift in so grofser Entfernung beim ersten Versuch die Compression undeutliches Sehen bewirkte, so brauchten die Stellen, auf welche die Finger wirkten, nur etwas gewechselt zu werden, damit das Sehen auf jene gröfseren Entfernungen hin vollkommen deutlich wurde.

Natürliche Anpassung des Auges.

Maunoir (3) erinnert an Beobachtungen von Everard, Home und Ramsden, wonach die Convexität der Hornhaut je nach der Anpassung des Auges in die Nähe oder in die Ferne sehr merklichen Aenderungen unterworfen ist. Hunter und Thomas Young und nach diesen viele Andere (4) hätten der Krystalllinse einen

(1) Pogg. Ann. XCVII, 233. — (2) Compt. rend. XLIII, 1161; Instit. 1856, 455. — (3) Arch. ph. nat. XXXI, 309. — (4) Jahresber. f. 1853, 216.

wesentlichen Antheil an der Accommodation vindiciren wollen. Maunoir glaubt, dafs die Frage, wie weit dieser Antheil gehe, sich daraus entscheiden lasse, ob solche Personen, welchen bei der Operation des grauen Staares die Krystalllinse entzogen worden sei, noch Accommodationsfähigkeit besitzen, oder nicht. Doch seien nur Beobachtungen an solchen Personen beweisend, bei welchen keinerlei sonstige abnormale Verhältnisse des Auges durch die Operation herbeigeführt worden seien, bei welchen namentlich die Contractilität der Iris nicht durch Hindurchzwängen der unzertheilten, beim grauen Staar meist verhärteten Krystalllinse durch die Pupille gelitten habe. Maunoir führt nun mit allem Detail aus dem Kreise seiner eigenen Beobachtungen einige Fälle an, in welchen nach der Operation des grauen Staares die Anpassungsfähigkeit noch ungeschwächt vorhanden war, und er glaubt aus diesen Wahrnehmungen schliefsen zu dürfen, dafs der Antheil der Krystalllinse an der Accommodation ein unwesentlicher sei.

Sehen mit zwei Augen.

Die Untersuchung über binoculares Sehen, deren erster Theil Gegenstand der Mittheilung im vorjährigen Berichte (1) war, ist von W. B. Rogers (2) fortgesetzt worden. Da die meisten Erörterungen ohne die der Abhandlung beigegebenen Figuren nur durch weitläufige Umschreibungen wiederzugeben wären und da dieselben zudem eine Menge specieller Fälle unter wenigen allgemeinen Gesichtspunkten behandeln, so beschränken wir uns auf die Andeutung dieser letzteren und die Mittheilung einiger Resultate, welche eine allgemeinere Fassung zulassen. Rogers behandelt zunächst die Coïncidenzerscheinungen in dem Falle, wenn dem einen Auge nur eine, dem andern aber mehrere parallele oder convergente Linien dargeboten werden. Es tritt in diesem Falle eine alternirende Coïncidenz des ersteren Objectes mit einem oder dem anderen

(1) Jahresber. f. 1855, 166. — (2) Sill. Am. J. [2] XXI, 80 u. 173.

Sehen mit zwei Augen.

der letzteren ein und da der Geist den Eindruck der perspectivischen Ansicht, welcher sich aus der Coïncidenz zweier Objecte ergiebt, immer noch kurze Zeit festhält, nachdem die Componenten sich schon gelöst haben, so kann man leicht zwei perspectivische Bilder gleichzeitig wahrnehmen, so dafs also die isolirte Componente im einen Auge in einem solchen Momente eine doppelte Rolle spielt. Sodann behandelt Rogers die Coïncidenzerscheinungen solcher geometrischer Formen, welche zwar gleiche verticale Dimension, aber ungleiche Beschaffenheit in horizontalem Sinne haben; zunächst die Coïncidenz einer verticalen Geraden mit mehreren schiefen sich kreuzenden, im Zickzack gezogenen oder aus einzelnen getrennten Stücken bestehenden Linien. Im letzteren Beispiel schien sich die zusammenhängende Gerade während der Coïncidenz ebenfalls in getrennte Stücke aufzulösen. Es folgen dann Coïncidenzen von Figuren von gleicher Verticalhöhe, aber ungleichen horizontalen Dimensionen. Bezüglich dieser, welche immer zu perspectivischen, gegen die Bildfläche geneigten Ansichten Veranlassung geben, spricht Rogers den folgenden Satz aus: Wenn die horizontalen Dimensionen der zu combinirenden Figuren in jeder Höhe dasselbe Verhältnifs zu einander haben, so liegt die binoculare Resultante vollständig in einer einzigen perspectivischen Ebene. Wechselt aber jenes Verhältnifs, so erhält man für jeden neuen Werth desselben eine andere perspectivische Ebene, im Ganzen also eine mehrfach gebogene Fläche.

In dem Abschnitte, welcher die Combination gerader Linien mit krummen und krummer Linien untereinander behandelt, zeigt Rogers, wie die resultirende Curve immer die Durchschnittslinie der von den optischen Mittelpunkten beider Augen nach den betreffenden Objecten gezogenen Sehkegel ist; bei der Combination einer Geraden mit einem Kreise also immer ein Kegelschnitt.

Die Vereinigung solcher Componenten, welche in verticalem Sinne verschiedene Lage oder ungleiche Propor-

Sehen mit zwei Augen.

tionen haben, vermögen die Augen nach Rogers bei Weitem nicht in einem so weiten Spielraum der Abweichung auszuführen, als dies bei Verschiedenheiten in horizontalem Sinne geschieht. Der genannte Forscher zeigt, wie die Vereinigung gleich langer horizontaler Linien, welche in verschiedener verticaler Höhe verzeichnet sind, durch eine geringe Neigung des Kopfes, oder, wenn dieser unverrückbar gehalten sei, durch eine Rotation des einen oder beider Augen bewirkt werde, und warum in diesen Fällen die Resultante bezüglich ihrer verticalen Position die Mitte zwischen den beiden Componenten halte.

Dafs es gelingt, zwei Kreise von ungleichem aber nicht zu sehr verschiedenem Halbmesser, deren Mittelpunkte in gleicher verticaler Höhe liegen, als einen einfachen Kreis zu sehen, welcher bezüglich seiner Gröfse die Mitte zwischen den beiden Componenten hält, erklärt Rogers aus der rasch nacheinander hergestellten successiven Coïncidenz der verschiedenen Theile des Umfangs. Dafs die Vereinigung nach Dove auch bei momentaner Beleuchtung durch den electrischen Funken gelingt, ist freilich damit nicht erklärt. Nach Rogers soll übrigens die Resultante aus zwei Kreisen (und auch Dreiecken) von ungleicher Gröfse nicht wie die aus gleichgrofsen Componenten mit ebener, sondern mit gebogener Fläche erscheinen.

Stereoscop.

Von Faye (1) ist eine sehr einfache stereoscopische Vorrichtung beschrieben worden. Sie besteht aus einem Blatte Papier, worin zwei Oeffnungen von 5^{mm} Durchmesser im Abstand der Pupillen angebracht sind. Wenn man eine stereoscopische Doppelzeichnung durch jene Oeffnungen betrachtet und die Augen allmälig nähert, so verschwimmen bei einer gewissen Stellung die Löcher zu einem einzigen und gleichzeitig tritt das Relief hervor.

(1) Compt. rend. XLIII, 673; Instit. 1856, 349; Arch. ph. nat. XXXIII, 221; Pogg. Ann. XCIX, 641.

Stereoscop.

Ueber Anwendung des Stereoscops zur schematischen Darstellung von Vibrationsphänomenen hat Lissajous (1) Mittheilungen gemacht.

Claudet (2) hat einige Bemerkungen über die zweckmäfsigste Einrichtung stereoscopischer Apparate mitgetheilt. Er macht insbesondere darauf aufmerksam, dafs bei der üblichen Anwendung von Halblinsen die verticalen Linien des Objectes etwas nach den Rändern der Linsen hin gekrümmt erscheinen. Diesem Uebelstand könne man nur dadurch abhelfen, dafs man nur centrale Linsen anwende. Dann seien die Sehaxen zwar genöthigt, sich nahe parallel zu richten, bei einiger Uebung aber werden die damit verbundenen Schwierigkeiten bald überwunden.

Weitere bestätigende Versuche zu seiner Theorie des stereoscopischen Glanzes (3) sind von Oppel (4) mitgetheilt worden.

Hessemer (5) hat die Methode beschrieben, nach welcher seine rühmlichst bekannten stereoscopischen Projectionen einfacher Körperformen, insbesondere von Krystallen, verzeichnet werden können.

Oppel (6) hat in ähnlicher Weise krummlinige Gebilde (Schraubenlinie, konische Spirale, kranzförmige Wellenlinie, Ringkugel) mit mehr oder minder Erfolg stereoscopisch projicirt.

Tyndall (7) hat eine Darstellung der Theorie des stereoscopischen Sehens, verbunden mit einer geschichtlichen Entwickelung der von Wheatstone, Brewster, Brücke, Moser und Dove über diesen Gegenstand aufgestellten Ansichten gegeben.

(1) Compt. rend. XLIII, 973; Instit. 1856, 411. — (2) Instit. 1856, 346. — (3) Jahresber. f. 1854, 184. — (4) Jahresber. des phys. Vereins zu Frankfurt a. M. 1854-1855, 86; Pogg. Ann. C, 465. — (5) Dingl. pol. J. CXXXIX, 111. — (6) Jahresber. d. phys. Vereins zu Frankfurt a. M. 1854-1855, 83; Pogg. Ann. C, 462. — (7) Phot. Soc. J. 1856, Nr. 45, 96; Nr. 46, 116.

Optische Täuschungen.

J. Oppel (1) beschreibt eine Vorrichtung unter dem Namen Anaglyptoscop, welche dienen soll, das Erhabensehen vertiefter Formen, das bei ruhigem Betrachten aus gröfserer Entfernung und bei nicht orientirter diffuser Beleuchtung auch wohl ohne Apparat gelingt, zu erleichtern. Es besteht die Vorrichtung eigentlich nur aus einem Rahmen von Schwarzblech oder Pappe, womit die rechteckig zugeschnittene Gypsplatte, welche die vertiefte Form enthält, so umgeben wird, dafs der Rand etwa ¾ Zoll über die Oberfläche der Platte vorsteht. Die Innenfläche der einen Verticalseite des Rahmens hat eine Spiegelbelegung, und eine Kerzenflamme wird so angebracht, dafs der Schatten des dem Spiegel gegenüberliegenden Randes die ganze Fläche der Gypsplatte bedeckt, welche mithin nur durch das am Spiegel reflectirte Licht Beleuchtung erhält.

Derselbe Forscher (2) hat eine optische Täuschung besprochen, welche, wie er selbst anführt, in etwas modificirter Art schon von Plateau (3) beobachtet worden war. Sie besteht darin, dafs man, nachdem das Auge längere Zeit eine stetig verlaufende Bewegung fixirt hat und sich nun eben so fest auf ruhende Gegenstände richtet, für einige Augenblicke letztere in einer der zuvor beobachteten entgegengesetzten Bewegung zu sehen glaubt. So z. B. wenn man strömendes oder in einem Falle herabsinkendes Wasser mit unverrückten Augenaxen betrachtet hat und dann den Erdboden, oder den mit kleinen Wolken besäeten Himmel, oder eine an Fenstern reiche Hausfaçade beschaut. Oppel hat den Bedingungen, welche das entschiedene Auftreten der optischen Täuschung sichern, nachgeforscht und ist auf folgende Punkte aufmerksam geworden. 1) Die betrachtete Bewegung mufs gleichmäfsig und in gleicher Richtung andauern. 2) Sie darf nicht so rasch sein, dafs

(1) Pogg. Ann. XCIX, 466, aus dem Jahresber. d. physik. Vereins zu Frankfurt a. M. 1854-1855, 55. — (2) Pogg. Ann. XCIX, 540. — (3) Jahresber. f. 1850, 189.

sie dem Auge das Unterscheiden der einzelnen bewegten Punkte unmöglich macht. 3) Sie mufs etwa 1 Minute lang, bis beinahe zur Ermüdung des Auges andauern. 4) Das Auge mufs beim Betrachten der Bewegung, wie nachher der ruhenden Objecte, völlig unbewegt bleiben. 5) Der zu fixirende ruhende Gegenstand mufs eine gewisse Abwechslung der Farben und Schattirung darbieten, also aus discreten Objecten, nicht etwa aus einer gleichförmig zusammenhängenden Fläche bestehen.

Optische Täuschungen.

Wir gehen hier nicht auf die Beschreibung des von Oppel sogenannten Antirrheoscops ein, eines Apparates, welcher dazu dienen soll, die vorherbeschriebene optische Täuschung nach Belieben einzuleiten und hervorzurufen, ferner nicht auf die gelegentlich beigefügte Beschreibung eines von demselben Forscher construirten Apparates zur leichten und sicheren Beobachtung der complementären Nachbilder farbiger Flächen. — Plateau's oben angeführte Beobachtung bezog sich auf die scheinbar centrifugale oder centripetale Bewegung, welche eine auf rotirender Scheibe aufgetragene archimedische Spirale je nach dem Sinn der Rotation anzunehmen schien. Auch Oppel hat sich überzeugt, dafs wenn man nach längerem ruhigem Betrachten dieses Processes einen ruhenden Gegenstand fixirt, dieser, indem seine Theile scheinbar die entgegengesetzte centripetale oder centrifugale Bewegung annehmen, sich zu verkleinern oder zu vergröfsern schien. Oppel beobachtete zugleich noch ein scheinbares Entfernen der Objecte im ersten, eine scheinbare Annäherung im letzten Falle.

Oppel (1) hat ferner drei Gruppen von geometrisch-optischen Täuschungen mit zahlreichen Beispielen belegt: 1) Dafs man verticale Dimensionen im Verhältnifs zu horizontalen für zu grofs hält. (Eine Ellipse mit dem Axen-

(1) Jahresber. des physik. Vereins zu Frankfurt a. M. 1854-1855, 87.

verhältnifs 17 : 18 erscheint als Kreis, wenn die längere Axe horizontal liegt u. s. w.) 2) Dafs man die relative Richtung von Linien falsch beurtheilt, gerade Linien für krumm oder gebrochen hält. (Eine Gerade, welche dicht an einem Kreise vorübergeht, scheint gegen diesen convex gekrümmt.) 3) Dafs man das Gröfsenverhältnifs von gleichzeitig gesehenen Dimensionen, welche gleiche Richtung haben, falsch beurtheilt (z. B., dafs man bei Eintheilung eines verticalstehenden Rechtecks in drei gleiche Theile nur nach dem Augenmafse den mittleren Theil immer im Verhältnifs zu dem oberen und unteren zu klein macht).

Farbenblindheit.

Tyndall (1) beschreibt einen Fall von Farbenblindheit, in welchem das betreffende Individuum nur Blau und helles Gelb noch unterscheiden konnte, von den übrigen Farben aber nur den Eindruck einer mehr oder weniger dunkeln Schmutzfarbe erhielt. Das Uebel war durch anhaltende Beschäftigung mit grellfarbigen Stickereien, zum Theil bei ungünstiger Beleuchtung, erzeugt.

Wirkung der Farben auf die Netzhaut im Foramen centrale.

Maxwell (2) hat bemerkt, dafs wenn man bei Betrachten eines durch eine verticale Spalte hervorgebrachten Spectrums die Augenaxe auf- und abwärts gehen läfst, im Blau ein düsterer Fleck ebenfalls auf- und abwärts sich bewegt, während ein Gleiches im Gelb und Roth nicht stattfindet. Der genannte Physiker glaubt sich überzeugt zu haben, dafs die Ursache dieser Erscheinung in einer geringeren Empfindlichkeit des *Foramen centrale* für die gelbe Farbe zu suchen ist. Bei Anwendung eines Nikol'schen Prisma zeigten sich die Haidinger'schen Büschel in Verbindung mit dem dunkeln Fleck.

Intervallenbestimmung der Farben durch das Auge.

In einer Abhandlung, betitelt : »Ueber das optische Analogon der musikalischen Tonarten« hat Oppel (3) durch vielfache interessante Beobachtungen den Satz zu begrün-

(1) Phil. Mag. [4] XI, 329; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XXII, 148; Arch. ph. nat. XXXIII, 221. — (2) Instit. 1856, 444. — (3) Jahresber. d. physik. Vereins zu Frankfurt a. M. 1854-1855, 47.

den versucht, dafs das Auge die Fähigkeit der Intervallenbestimmung für die Farben ähnlich wie das Ohr für die Töne, wenn auch nicht in gleichem Grade, besitze, und dafs die einzelnen Farbennamen als Bezeichnungen für bestimmte Lichtempfindungen nicht sowohl absolute Tonhöhen (Schwingungsmengen), als vielmehr bis zu gewissem Grade nur Verhältnisse solcher Farbentöne ausdrücken.

Messung der chemischen Wirkung des Lichtes.

Roscoe (1) kündigt an, dafs er gemeinschaftlich mit Bunsen gefunden habe, dafs ein Gemenge aus gleichen Volumen Chlor und Wasserstoffgas zur Messung der chemischen Wirkung von Lichtstrahlen dienen könne, indem die Menge des gebildeten salzsauren Gases, wofern dieses nach seiner Bildung sofort durch eine absorbirende Flüssigkeit weggenommen werde, dem Product aus der Wirkungszeit und der Intensität des Lichtes proportional sei. Wir kommen auf diesen Gegenstand bei der Besprechung einer ausführlicheren Publication von Bunsen und Roscoe im Berichte des folgenden Jahres zurück.

Lucimeter.

Limencey und Secretan (2) verwenden zur Bestimmung der Lichtintensität, namentlich zu photographischen Zwecken, eine Scheibe von Papier, in zwölf Sectoren getheilt, deren erster eine, der zweite zwei u. s. w., der zwölfte zwölf Papierdicken enthält. Die Scheibe wird am weiten Ende eines konischen Rohres um ihren Mittelpunkt drehbar befestigt, so dafs man successiv jeden der Sectoren gegenüber einer am engeren Ende des Rohres befindlichen Oeffnung bringen kann. Man richtet den Apparat nach directem oder reflectirtem Licht, dessen Intensität bestimmt werden soll, und dreht die Scheibe, bis man an einen Sector kommt, welcher das Licht überhaupt nicht mehr merklich durchläfst. Ist dies z. B. bei dem achten Sector der Fall, so wird die Intensität des Lichtes mit 8

(1) Phil. Mag. [4] XI, 482; Instit. 1856, 346; J. pr. Chem. LXIX, 312. — (2) Dingl. pol. J. CXLI, 78, aus Polytechn. Centralbl. 1856, 570.

bezeichnet u. s. w. Selbstverständlich bieten diese Bestimmungen nur einen sehr geringen Grad von Genauigkeit.

Photographie mit künstlichem Licht.

Böttger (1) erhielt auf abwechselnd mit Jod und Bromkalk präparirten silberplattirten Kupferplatten unter Anwendung von Phosphorlicht, erzeugt durch dreimal aufeinander folgendes Abbrennen von Phosphor in grofsen, mit Sauerstoffgas gefüllten Glasflaschen, ferner auf Collodionplatten bei dem mattbläulichen Schimmer von im Sauerstoff brennenden Schwefel (in letzterem Falle fast momentan) gute photographische Bilder.

Photographie auf Collodion.

Schnaufs (2) hat darauf aufmerksam gemacht, dafs das Mifslingen photographischer Bilder allermeist von einem unrichtigen quantitativen Verhältnifs zwischen dem angewendeten Jodcollodion und dem Silberbad herrühre. Bestehe das richtige Verhältnifs, so müsse die Jodcollodionschichte unter der Einwirkung der mit Essigsäure versetzten Pyrogallussäure wenigstens 1 volle Minute ihre reine weifslichgelbe Farbe behalten, dann nach und nach sich färben, d. h. mit einem graulichen Schleier überziehen. Das negative Bild erscheine dann bei guter Beleuchtung nach einer Exposition von 5 bis 6, bei ganz gutem Lichte nach einer Exposition von 1 bis 2 Secunden. Schnaufs giebt Anweisung, wie man durch Zusetzen von ganz wenig Ammoniak oder von Essigsäure zum Silberbade das richtige, die gröfste Empfindlichkeit bedingende Neutralitätsverhältnifs herstellen könne.

Spiller und Crookes (3) haben ihre Bemühungen, den Collodionplatten eine gewisse Dauer ihrer Lichtempfindlichkeit zu geben (4), fortgesetzt. Die Anwendung der zuerst von ihnen vorgeschlagenen deliquescirenden Salze ist meist von Schwierigkeiten begleitet, welche häufig ein

(1) Dingl. pol. J. CXL, 315, aus dem Jahresber. d. physik. Vereins zu Frankfurt a. M. 1854-1855, 23. — (2) Dingl. pol. J. CXL, 45. — (3) Phil. Mag. [4] XI, 334; Phot. Soc. J. 1856, Nr. 42, 44; Dingl. pol. J. CXL, 352. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1854, 192.

Photographie auf Collodion.

völliges Mifslingen des Bildes herbeiführen. Spiller und Crookes beschreiben eine Anzahl zum Theil gelungener, zum Theil mifslungener Versuche, welche sie mit solchen Salzen, insbesondere mit salpeters. Magnesia, mit salpetrigs. Magnesia, mit salpeters. Magnesia-Ammoniak, mit salpeters. Manganoxydul und salpeters. Nickeloxydul anstellten. Bei Anwendung von Fluorsilber und Kieselfluorsilber, anstatt des gewöhnlichen Bades von salpeters. Silberoxyd, dachten die genannten Forscher die beiden Eigenschaften, nämlich die Collodionschichte lichtempfindlich zu machen und sie durch Deliquesciren längere Zeit in diesem Zustande zu erhalten, in der nämlichen Substanz vereinigt zu finden. Allein verdünnte Lösungen jener Fluorverbindungen wirkten in letzterer Beziehung zu schwach, und concentrirte Lösungen nahmen das gebildete Jodsilber durch Auflösung an vielen Stellen weg, so dafs ein unvollkommenes Bild entstand.

Am meisten dem Zwecke entsprechend fanden Spiller und Crookes die Anwendung des Glycerins, jedoch nur in der Reinheit, wie es durch die neueren Fabrikationsmethoden geliefert wird. Sie bedienten sich eines Glycerins von 1,23 spec. Gewicht. Durch einen Vorversuch ergab sich, dafs unter Einwirkung des Lichtes das Glycerin zur Ausscheidung metallischen Silbers aus einer Lösung von salpeters. Silberoxyd Veranlassung giebt; daher beide Substanzen in dem Processe möglichst getrennt zu halten sind. Die Glasplatte soll zuerst mit gröfster Sorgfalt, mittelst heifser Sodalösung, sodann mittelst concentrirter Salpetersäure gereinigt, ferner mit dem mit Jodammonium versetzten Collodion überzogen und hierauf durch Eintauchen in die gewöhnliche Silberlösung (30 Gran salpeters. Silberoxyd auf 1 Unze Wasser und die Lösung mit Jodsilber gesättigt, damit sie nicht auflösend auf die empfindliche Schichte wirken kann) empfindlich gemacht werden. Alsdann wird sie zur Entfernung des Ueberschusses von freiem salpeters. Silberoxyd in destillirtem Wasser einige Minuten

Photographie auf Collodion. gewaschen. Um nun das Glycerin auf die lichtempfindliche Schichte zu bringen, wird eine Mischung aus 3 Volumtheilen Glycerin und 1 Volumtheil sehr verdünnter Lösung (1 Gran Salz auf 1 Unze Wasser) von salpeters. Silberoxyd bereitet und diese über die gewaschene Platte gegossen. Nach 5 Minuten Berührung läſst man abtropfen und trocknet zwischen Flieſspapier, worauf die Platte zum Einbringen in die *camera obscura* geeignet ist, was entweder sogleich oder innerhalb der nächsten 24 Stunden geschehen kann. Ehe man zur Entwicklung des Bildes auf der Glycerincollodionplatte schreitet, muſs man dieselbe nach Spiller und Crookes zuvor noch einmal 2 bis 3 Minuten lang in das 30 Gran Silberbad tauchen, worauf dann Pyrogallussäure oder ein Eisenoxydulsalz wie gewöhnlich angewendet wird.

Ueber die Anwendung des Glycerins im Collodionproceſs sind Mittheilungen gemacht worden von Llewelyn (1) und H. Pollock (2); über die Anwendung des Honigs von Sturrock (3) und Barber (4); über Anwendung des Sauerhonigs *(oxymel)* von Llewelyn (5), Hardwich (6) und E. Thompson (7).

Ueber ein Verfahren, Collodionplatten so anzufertigen, daſs sie nach völliger Auftrocknung doch wieder empfindlich gemacht werden können, hat Norris (8) Bemerkungen publicirt.

Zantedeschi und Borlinetto (9) fanden, daſs man auf Collodionplatten noch gute Bilder erhalten kann, wenn sie auch längere Zeit nach ihrer Zubereitung noch im Wasserbad oder in dem Bad von salpeters. Silberoxyd ein-

(1) Phot. Soc. J. 1855, Nr. 37, 273. — (2) Phot. Soc. J. 1856, Nr. 39, 309. — (3) Phot. Soc. J. 1855, Nr. 37, 274. — (4) Phot. Soc. J. 1856, Nr. 46, 125. — (5) Phot. Soc. J. 1856, Nr. 41, 24; Nr. 43, 67; Nr. 46, 126. — (6) Phot. Soc. J. 1856, Nr. 45, 109. — (7) Phot. Soc. J. 1856, Nr. 47, 141. — (8) Phot. Soc. J. 1856, Nr. 43, 84; Nr. 49, 179. — (9) Wien. Acad. Ber. XVIII, 365.

Photographie auf Collodion

getaucht blieben. Wenn unmittelbar nach der Bereitung eine Exposition von 10 Secunden zur Darstellung eines negativen Bildes genügte, so war bei einer 14 Stunden lang im Silberbad gebliebenen Platte eine Exposition während 40 Secunden, bei einer eben so lang im Wasserbad gebliebenen Platte eine Exposition von 2 Minuten zu gleichem Zwecke erforderlich. Proben, welche Zantedeschi und Borlinetto mit fünf Collodionplatten anstellten, welche resp. 1,5; 5; 10; 15; 25 Minuten nach der Zubereitung noch im Silberbade liegen gelassen wurden, bewiesen, dafs bis zu dieser Grenze hin die Platten ganz ihre anfängliche Empfindlichkeit beibehalten. Die beiden genannten Forscher machen noch darauf aufmerksam, welchen Vortheil es für die rasche Entwickelung des Bildes habe, wenn die Jodsilberschichte noch mit einer Schichte von salpeters. Silber überdeckt werde.

Aus einer zweiten gemeinschaftlichen Arbeit (1) leiten Zantedeschi und Borlinetto die folgenden Resultate ab :

1) Wenn man zur Sommerzeit bei hoher Temperatur arbeitet, so ist es nöthig, gröfsere Dosen von Essigsäure, als Mittel, die reducirende Wirkung der Pyrogallussäure zu verzögern oder zu schwächen, letzterer zuzusetzen. 2) Das Jodsilber nimmt, je nachdem das Jod aus einer oder der anderen Metallverbindung herstammt, unter Einwirkung des Lichtes einen andern Farbenton an; schwarz, wenn es aus Jodkalium, dunkelviolett, wenn es aus Jodcadmium, hell chinafarbig, wenn es aus Jodzink, röthlichschwarz, wenn es aus Jodammonium, purpur, wenn es aus Jodchinin erhalten wurde. 3) Das aus Jodcadmium gewonnene Jodsilber giebt ausgezeichnete negative Bilder, ohne den röthlichen Ton, welcher bei Anwendung anderer Jodverbindungen zur Darstellung des Jodsilbers stets sichtbar ist. 4) Es

(1) Wien. Acad. Ber. XXI, 248.

Photographie auf Collodion.

besteht keine Beziehung zwischen der Stabilität einer Jodverbindung und ihrer Empfindlichkeit gegen das Licht. Das sehr stabile Jodcadmium z. B. ist zugleich sehr lichtempfindlich. 5) Das Jodsilber ist photographisch ein verschiedenes, je nachdem es aus Jodkalium, Jodzink, Jodammonium oder Jodcadmium dargestellt ist. 6) Das mechanische Moment des Lichtes und das der Wärme wirken auf lichtempfindliche Substanzen in gleichem Sinne; ersteres ist mächtiger als letzteres. 7) Das Licht bewirkt nur Umänderungen der äufsersten Oberfläche, die Wärme dagegen durch die ganze Masse. 8) Jodsilber mit Ueberschufs von salpeters. Silberoxyd ist lichtempfindlicher, als wenn es neutral, oder mit Ueberschufs einer alkalischen Jodverbindung, angewendet wird. 9) Das Jodkalium verzögert die photographische Wirkung, oder unterbricht sie. 10) Da die Jodverbindungen durch die Wärme allein reducirt werden, darf man photographische Arbeiten im Sommer nur in Räumen vornehmen, deren Temperatur 25° nicht überschreitet.

In einer dritten Arbeit heben Zantedeschi und Borlinetto (1) hervor, dafs diejenigen photographischen Objective die besten Wirkungen geben, welche nicht etwa für die Gesammtheit der Strahlen des Spectrums achromatisirt sind, sondern in welchen nur die sämmtlichen, vorzugsweise chemisch wirkenden Strahlen in einen Brennpunkt und die sämmtlich vorzugsweise wärmenden Strahlen in einen zweiten, von dem erstgenannten möglichst weit abstehenden Brennpunkt vereinigt sind. Die reducirende Wirkung der Wärme verbreite sich durch die ganze Masse der lichtempfindlichen Schichte, theile sich von den unmittelbar getroffenen Molecülen den benachbarten mit, und trübe mithin die Schärfe der Bilder, welche darauf beruhe, dafs die Lichtwirkung nicht so wie die Wärmewirkung

(1) Wien. Acad. Ber. XXI, 521.

irradiire. Daher der Vortheil der obengedachten Trennung der Brennpunkte, welche sich nach der Angabe der genannten Forscher an den Voigtländer'schen Objectiven realisirt findet.

Photographie auf Collodion.

E. Robiquet und Dubosq (1) sind der Meinung, dafs man seither irriger Weise die Gegenwart von Feuchtigkeit als Bedingung dauernder Empfindlichkeit der Collodionplatten betrachtet habe. Wenn man die Oberfläche der empfindlichen Collodionschichte beim Herausnehmen aus dem Silberbade mit der Loupe betrachte, finde man das Jodsilber aus einer Menge durch merkliche Zwischenräume getrennter Kügelchen bestehend. Diesem Umstand schreiben Robiquet und Dubosq die langsame Einwirkung des Lichtes auf die getrocknete Schichte zu, und um diesen Uebelstand zu beseitigen ist nach ihrer Ansicht nur nöthig, durch einen passenden Zusatz die Verbindung zwischen den zerstreut liegenden lichtempfindlichen Theilchen herzustellen, ein Dienst, welchen bei der eben aus dem Silberbad kommenden Platte das überschüssige salpetersaure Silberoxyd verrichtet. Robiquet und Dubosq erhielten durch Anwendung von Firnifs aus Caoutchouc, Guttapercha, Gummi, oder von Benzoësäure befreitem Tolubalsam, schon sehr befriedigende Resultate. Am besten aber diente ein Firnifs aus 40 Gramm Bernstein auf 150 Gramm Chloroform und 150 Gramm Aether, welcher in folgendem Verhältnifs bei Präparirung der Collodionschichte angewendet wurde : 200 Grm. Aether, 80 Alkohol, 6 Schiefsbaumwolle, 4 Jodammonium, 25 Bernsteinfirnifs. Nachdem die Mischung bis zur völligen Lösung in Bewegung erhalten worden ist, läfst man sie 3 bis 4 Stunden ruhig stehen, decantirt dann und filtrirt durch Baumwolle.

Wenn mit diesem Präparat die Platten in der gewöhn-

(1) Compt. rend. XLIII, 1194; Instit. 1857, 12; Dingl. pol. J. CXLIII, 189.

Photographie auf Collodion.

lichen Weise überzogen worden, so können sie nach dem Herausnehmen aus dem Silberbad Monate lang aufbewahrt werden, ohne ihre Empfindlichkeit zu verlieren. Die Zeit, während welcher das Licht einwirken mufs, ist etwa doppelt so grofs, als bei gewöhnlichen Collodionschichten. Hat einmal die Lichteinwirkung stattgefunden, so dürfen die Platten bis zur Entwickelung des Bildes nicht länger als höchstens 24 Stunden aufbewahrt werden.

Navez (1) schlägt vor, positive Bilder bei Lampenlicht auf Collodionplatten darzustellen und dann eine Unterlage von Gyps aufzugiefsen. Die Lampe soll mit parabolischem Reflector versehen und mit einem Innen geschwärzten Schirm umgeben sein, damit diffuses Licht vermieden wird. Die Collodionplatte soll von derjenigen, auf welcher das negative Bild sich befindet, durch zwei dazwischengelegte Papierstreifen geschieden sein. Das Bild werde ungeachtet dieses Abstandes doch vollkommen scharf, wenn das zerstreute Licht sorgfältig abgeschlossen sei. Das Collodion soll zu dem angegebenen Zwecke sehr klar sein, nur so viel Alkohol, als zur Auflösung der Schiefsbaumwolle durchaus erforderlich ist und nur wenig Jodkalium enthalten. In der Silberlösung sollen nur 5 Procent salpeters. Silberoxyd und nebenbei etwas Jodsilber enthalten sein. Wenn nach der Entwickelung und Fixirung des Bildes die Platte wieder trocken geworden ist, legt man sie genau horizontal und giefst auf die mit Collodion überzogene Seite Gyps, welcher mit einer Lösung von arabischem Gummi angerührt ist. Navez bemerkt, dafs man auf diese Weise in kürzerer Zeit weit schärfere und schönere Bilder erhalte, als nach der gewöhnlichen Manier der Darstellung auf Papier, und dafs nebenbei noch der Vortheil damit verbunden sei, dafs der Künstler Abends bei Lampenlicht arbeiten könne.

(1) Instit. 1856, 93.

Photographie auf Collodion.

Archer (1) und Auer (2) haben Methoden beschrieben, die Collodionschichte, welche das negative Bild aufgenommen hat, von der Glasplatte zu lösen. Ersterer bedient sich, um die Collodionschichte vor der Ablösung zu verstärken, einer Lösung von Guttapercha in Benzol, letzterer einer Lösung derselben Substanz in Chloroform. Wenn eine Schichte dieser Lösung aufgestrichen und getrocknet ist, kann das Collodionblättchen entweder auf trockenem oder auf nassem Wege (durch Abschneiden mit dem Messer an den Rändern, wo das Bild sich dann von selbst abrollt, oder durch Mitwirken von Wasser) von der Glasplatte gelöst werden.

Chemie des photographischen Processes.

Hardwich (3) hat ausführliche Untersuchungen über die Art der Zersetzung angestellt, welche das Chlorsilber und das Jodsilber beim photographischen Processe erleiden. Die Zersetzung des Chlorsilbers ist verschieden, je nachdem zugleich organische Materie zugegen ist, oder nicht. Im letzteren Falle bewirkt die Lichteinwirkung eine Zurückführung des Chlorsilbers in Subchlorid, welches dann durch das entwickelnde Agens in Chlorsilber und metallisches Silber zerlegt wird. Bei Gegenwart von organischer Materie entsteht Subchlorid und Suboxyd des Silbers, welche sich mit theilweise oxydirter organischer Substanz verbinden. Bezüglich des Details von Hardwich's für den Fortschritt der Photographie äufserst wichtigen Untersuchungen verweisen wir auf die Abhandlung selbst.

Erlöschen der Lichtbilder.

Eine Commission der photographischen Gesellschaft (4) in London hat ein Gutachten über die Ursachen des Erlöschens der positiven Lichtbilder auf Papier abgegeben. Danach liefert keine der gebräuchlichen Methoden der Photographie

(1) Phot. Soc. J. 1855, Nr. 37, 266; Dingl. pol. J. CXXXIX, 192, aus Horn's photogr. Journ. 1856, Nr. 1. — (2) Dingl. pol. J. CXXXIX, 194. — (3) Phot. Soc. J. 1856, Nr. 41, 20; Nr. 44, 77; über die photogr. Eigenschaften des citronens. Silberoxyds insbesondere: Phot. Soc. J. 1856, Nr. 40, 6. — (4) Dingl. pol. J. CXXXIX, 266, aus Practical Mechanic's Journ. 1856, 234.

Erlöschen der Lichtbilder.

auf Papier an und für sich nothwendig verlöschende Bilder. Das Verblassen kann aber bei allen bis jetzt bekannten Verfahrungsweisen statthaben, wenn gewisse Vorsichtsmafsregeln vernachlässigt werden. Die gewöhnlichste Ursache ist die Anwesenheit von unterschwefligs. Natron, welches in Folge unvollkommenen Waschens auf dem Papier zurückblieb. Es ist darum zweckmäfsig, die Bilder nach der Behandlung mit unterschwefligsaurem Natron mit heifsem anstatt mit kaltem Wasser zu waschen. — Nächstdem wirken das stets in der Luft enthaltene Schwefelwasserstoffgas und auch der Sauerstoff der Luft zerstörend auf die Bilder ein, beide Agentien aber ungleich rascher bei Gegenwart von Feuchtigkeit, als in trockener Luft, daher die Bilder an einem trockenen Orte aufzubewahren, oder mit geeigneten Ueberzügen von Caoutchouc, Gutta-Percha, Wachs oder Firnissen zu versehen sind. Bilder, welche mit Goldchlorid gefärbt worden sind, widerstehen der Einwirkung des trockenen und des feuchten Schwefelwasserstoffgases besser, als andere. Endlich hat sich die Anwendung von Kleister anstatt Leim zum Aufziehen photographischer Bilder als die Dauer in hohem Grade beeinträchtigend erwiesen. — Experimentelle Untersuchungen über alle angeführten und noch mehrere andere, den Photographieen schädlichen Einflüsse sind von dem um die rationelle Begründung der photographischen Methoden hochverdienten Hardwich (1) angestellt worden. Leider fehlt uns der Raum, auf diese interessanten Arbeiten im Einzelnen einzugehen. Hardwich (2) hat auch die Gründe erörtert, warum das Jodcollodion sich zersetzt.

Photographische Anwendung des Jodblei's.

Roussieu (3) empfiehlt das Jodblei zur Anwendung in der Photographie. Es kommen bei dem Verfahren die folgenden Lösungen zur Anwendung :

(1) Phot. Soc. J. 1855, Nr. 37, 260; 1856, Nr. 39, 304; Nr. 40, 12; Nr. 41, 27; Nr. 42, 39. — (2) Phot. Soc. J. 1856, Nr. 40, 182. — (3) Ann. ch. phys. [3] XLVII, 154.

Photographische Anwendung des Jodblei's.

Nr. 1.	Neutrales essigs. Bleioxyd	800	Theile
	Destillirtes Wasser	900	"
	Essigsäure (10 gradig)	5	"
Nr. 2.	Jodkalium	800	"
	Destillirtes Wasser	900	"
Nr. 3.	Gesättigte Salmiaklösung.		

Die Lösungen müssen vollkommen klar sein und in luftdicht verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden. Die Jodkaliumlösung wird vor dem Lichtzutritt bewahrt; sollte sie durch Zufall sich leicht bräunen, so kann sie durch Zusatz einiger Tropfen kaustischen Kalis wieder geklärt werden. Das anzuwendende Papier darf nicht mit thierischem Leim geleimt sein, wie das englische; die französischen Papiere, welche mit Stärkekleister und einer Harzseife geleimt sind, eignen sich vorzugsweise gut. Das Papierblatt wird zunächst auf eine wenige Millimeter hohe Schichte der Lösung Nr. 2 gelegt, so jedoch, dafs die Flüssigkeit die obere Seite nicht trifft und keine Luftblasen zwischen ihr und dem Papiere zurückbleiben. Nach fünf Minuten nimmt man das Blatt heraus, läfst es abtropfen, trocknet durch leichtes Pressen zwischen Fliefspapier und bringt das Blatt alsdann auf das zweite Bad, mit derselben Fläche nach unten und mit der nämlichen Vorsicht. Nach drei bis vier Minuten nimmt man es von dem Bade und befreit es von der überschüssigen Flüssigkeit, wie im vorigen Falle. Nun ist das Blatt zur Aufnahme der Lichtwirkung geeignet. Roussieu war nicht in dem Falle, sein Präparat in der *Camera obscura* prüfen zu können, sondern es diente ihm bis jetzt nur zur Darstellung positiver Bilder von bereits vorhandenen negativen, oder zum Abdruck von Spitzen, Blättern, Federn u. s. w. nach den gewöhnlichen bekannten Verfahrungsweisen.

Im Sonnenlicht genügen 1 bis 4 Secunden zur Darstellung eines guten Abdruckes; im Tageslicht bedarf es bis zu einer Minute. Nach Roussieu's Versicherung sind die so gewonnenen Abzüge bewunderswerth bezüglich der Schärfe der Details und der Zartheit der Halbschatten.

Photographische Anwendung des Jodblei's.

Alle dunkeln Parthieen des abzubildenden Gegenstandes erscheinen gelb, die Lichtparthieen bilden sich auf dem mit dem Jodsalze getränkten Papiere grün ab. Die Halbschatten sind durch Uebergänge aus einer in die andere Farbe gegeben.

Uebrigens ist das auf die angegebene Art präparirte Blatt immer noch etwas feucht, und dies wirkt sehr vortheilhaft auf die Erzeugung des Bildes. Ein vollkommen trockenes Blatt würde bei Weitem nicht so feine Details annehmen. Zum Fixiren können nach Roussieu Lösungen von schwefelsaurer Magnesia, von zweifach-kohlensaurem Kali und von Salmiak dienen. Erstere Lösung wirkt indessen sehr langsam, so dafs zuweilen nach zwei bis drei Stunden noch unzersetzte Stellen vorhanden sind. Die zweite Lösung wirkt zwar sehr rasch, aber das Resultat ist nicht so gut, als bei Anwendung der Salmiaklösung. In diese taucht man das Blatt und läfst es so lange darin, bis es im durchfallenden Lichte keine gelbe Stellen mehr zeigt; dann bringt man es in ein Bad von destillirtem Wasser und läfst hierauf trocknen, indem man das Blatt an einer Ecke aufhängt.

Die Abdrücke halten sich unverändert, vorausgesetzt, dafs sie vor dem Zutritt alkalischer Dünste, sowie der Dämpfe von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoffgas geschützt bleiben. Ein Firnifs von arabischem Gummi wird viel zur Erhaltung beitragen.

Photographische Anwendung chromsaurer Salze.

Rousseau und Masson (1) empfehlen die Anwendung chroms. Salze, insbesondere des zweifach-chroms. Ammoniaks: 1) zur Darstellung positiver Copieen auf Papier ohne Silbersalze; 2) zur Anfertigung von Photolithographieen; 3) zur heliographischen Gravirung auf Stahl. Bezüglich der detaillirten Beschreibung der für diese drei

(1) Dingl. pol. J. CXL, 50, aus dem Bull. de la Soc. Franç. de photogr. durch Cosmos 1856, 115 u. 150; Phot. Soc. J. 1856, Nr. 40, 11.

Zwecke erforderlichen Operationen verweisen wir auf die citirte Publication.

Heliopastik mittelst Chromsäure.

Die reducirende Wirkung, welche das Licht auf die an Basen gebundene Chromsäure in Gegenwart organischer Materien äufsert, ist schon mannichfach in der Photographie benutzt worden, unter Anderm von Testud de Beauregard zur Darstellung farbiger Lichtbilder auf Papier. Die durch das Licht reducirte Chromsäure giebt die färbende Substanz ab. In anderen Fällen verwandelt sie die beigemischte organische Substanz in einen für die Aetzmittel, mit welchen man Stahlplatten behandelt, undurchdringlichen Firnifs.

Von Poitevin (1) sind zwei neue Anwendungen der Eigenthümlichkeiten, welche die Chromsäure bei Einwirkung des Lichtes darbietet, angegeben worden. Die erste, von Poitevin mit dem Namen *Helioplastik* bezeichnet, beruht auf der Eigenschaft trockenen Leims, welcher mit einem chroms. Salze imprägnirt wurde, nach der Lichteinwirkung nicht mehr mit Wasser anzuschwellen, während die nicht vom Lichte getroffenen Stellen der Leimschichte etwa zur sechsfachen Dicke aufquellen. Man überzieht eine Glasplatte mit der Leimschichte, läfst trocknen, taucht dann in eine Lösung eines sauren chroms. Salzes, dessen Basis keine directe Einwirkung auf den Leim äufsert, und setzt dann der Lichteinwirkung aus. Wenn man hierauf die Platte in Wasser taucht, so treten die nicht vom Licht getroffenen Stellen im Relief hervor und man kann das Reliefbild in Gyps oder galvanoplastisch in Metall abgiefsen. Von negativen Federzeichnungen können auf diese Weise Platten für den Hochdruck, von positiven Zeichnungen Platten für den Tiefdruck (Kupferdruck) gewonnen werden.

Die zweite Anwendung besteht darin, dafs Platten von Stein oder Metall mit einer Mischung gummiartiger oder

(1) Compt. rend. XLII, 20; Instit. 1856, 24; Dingl. pol. J. CXXXIX, 199.

schleimiger Substanzen mit chroms. Salzen überzogen und nach dem Trocknen der Lichtwirkung ausgesetzt werden, indem sie dabei mit dem negativen Bilde des darzustellenden Gegenstandes bedeckt sind. Die fetten Tinten oder Seifen, welche dann mit einem Tupfballen oder einer Walze auf die Platte aufgetragen werden, haften nur an den Stellen, welche vom Lichte getroffen worden waren.

Heliographische Gravirung.

Nièpce de Saint-Victor (1) hat Methoden der heliographischen Gravirung auf Marmor und lithographischem Stein beschrieben, die erstere zur unmittelbaren Darstellung von Reliefs, die letztere zur Anfertigung von Platten für den lithographischen Druck. Er hat dazu den mehrerwähnten lichtempfindlichen Firnifs von Asphalt (*bitume de Judée*) angewendet, und giebt genau die Charactere an, an welchen man den zu heliographischen Zwecken brauchbaren Asphalt unter den im Handel vorkommenden Sorten erkennen kann (2). Der Marmor, welcher zur heliographischen Gravirung dienen soll, mufs feinkörnig und von durchaus gleicher Farbe, ohne Adern und Flecken sein. Der vollkommen polirte Stein wird mit Benzol, sodann mit Alkohol gereinigt und hierauf mit einer Schichte des heliographischen Firnisses (4 Gramme Asphalt auf 80 Theile Benzol und 10 Theile Citronenessenz) überzogen, und wenn die Schichte trocken ist, wird eine Ornamentzeichnung oder eine positive Photographie auf Albumin oder dünnem Papier darauf gelegt. Die Einwirkung des Lichtes braucht mehr Zeit, als bei der Gravirung auf Metall, namentlich, wenn schwarzer Marmor angewendet wird. Die Auflösung des Firnisses und das Waschen geschehen so, als wenn man mit Metall arbeitete, nur mufs der im Sonnenschein erhitzte Stein sich vor Anwendung des Lösungsmittels wieder abgekühlt haben. Das Aetzen geschieht mit sehr verdünnter

(1) Compt. rend. XLIII, 874. 912; Instit. 1856, 383; Dingl. pol. J. CXLIII, 128. — (2) Vgl. Chevreul's Bemerkungen Compt. rend. XLIII, 914; ferner Jahresber. f. 1853, 289.

Heliographische Gravirung.

Salpetersäure. Photographieen werden nur schwach geätzt, damit alle Feinheiten und die Halbschatten sich erhalten. Will man sehr tief ätzen, so kann es zweckmäſsig sein, von Zeit zu Zeit die Platte mit einer darübergehenden Rolle neu zu firnissen. — Wenn man eine Platte von Marmor oder lithographischem Stein in der *Camera obscura* der Lichtwirkung aussetzt, so kann man Basreliefs oder Medaillons unmittelbar nach der Natur erhalten.

Auf die Mittheilung der Vorschriften für den Druck mit heliographisch-gravirten lithographischen Platten, sowie für heliographische Damascirung gehen wir hier nicht ein. Letztere haben eine Prioritätsreclamation von Seiten Nègre's (1) hervorgerufen, sowie andererseits auch von Dufresne (2) Methoden heliographischer Damascirung beschrieben worden sind.

Martens-Schuller (3) hat die Einrichtung eines rotirenden photographischen Apparates beschrieben, welcher dienen soll, ausgedehnte Panoramen auf einem ebenen Blatte abzubilden.

Wachspapierproceſs zur meteorologischen Registrirung.

W. Crookes (4) hat eine sehr ausführliche Beschreibung des Wachspapierprocesses (5) gegeben, wie er für die photo-meteorographischen Registrirungen auf dem Radcliffe-Observatorium zu Oxford zur Anwendung kommt. Nach ihm muſs eine zu solchen Registrirungen brauchbare Methode, da jene ununterbrochen verlaufen sollen, folgenden Bedingungen entsprechen : 1) Gröſste Schärfe des Bildes und äuſserste Empfindlichkeit der Platte; 2) mehrtägige Dauer der Empfindlichkeit der Platte; 3) keine unregelmäſsige Zusammenziehung des Papiers; 4) starker Contrast zwischen Licht und Schatten, keine Halbschatten; 5) leicht

(1) Compt. rend. XLIII, 915. — (2) Compt. rend. XLIII, 1128; Instit. 1856, 448. — (3) Compt. rend. XLIII, 1081. — (4) Sill. Am. J. [2] XXII, 159, aus den astronomischen und meteorologischen Beobachtungen des Radcliffe-Observatoriums, herausgegeben von Johnson, 1856, Vol. XV. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1851, 218 u. f. 1855, 182.

Wachspapierprocefs zur meteorologischen Registrirung.

zugängliche Form der Originalaufzeichnungen (daher der Daguerreotypprocefs nicht brauchbar ist); 6) leichte Ausführbarkeit aller Manipulationen. Wie Crookes in einer detaillirten Darstellung ausführt, entspricht der Gesammtheit dieser Bedingungen Le Gray's Wachspapierprocefs am Besten.

Der Raum erlaubt uns nicht, die folgenden Publicationen anders als ihrem Titel nach anzuführen: Ueber den Daguerreotypprocefs haben Monson (1) und Edwards (2); über den Procefs mit Eiweifspapier Sedgfield (3) und Serre (4); über den Wachspapierprocefs L. Smith (5); über den Collodioneiweifsprocefs J. Blot (6) und W. Ackland (7); über den gewöhnlichen Papierprocefs G. Long (8); über Darstellung positiver Collodionbilder Willis (9); über die positiven Abdrücke von negativen Bildern haben Lyte (10), Sutton (11) und W. Newton (12) Mittheilungen gemacht.

Parr (13) empfiehlt essigs. Natron als Beschleunigungsmittel bei dem Papierprocefs, Caranza (14) das Platinchlorid zum Fixiren positiver Bilder.

Von Bourne (15) und Warren (16) sind die Beschreibungen vortheilhaft eingerichteter photographischer Apparate mitgetheilt worden.

---

(1) Phot. Soc. J. 1855, Nr. 37, 279; 1856, Nr. 47, 148 — (2) Phot Soc. J. 1856, Nr. 41, 25. — (3) Phot. Soc. J. 1856, Nr. 38, 291. — (4) Phot. Soc. J. 1856, Nr. 38, 292, aus dem Journ. „La lumière" 1856, 5. Jan. — (5) Phot. Soc. J. 1856, Nr. 38, 297; vgl. auch Nr. 39, 311. — (6) Phot. Soc. J. 1856, Nr. 44, 86; vgl. auch Nr. 45, 102. — (7) Phot. Soc. J. 1856, Nr. 45, 106; Nr. 46, 122. — (8) Phot. Soc. J. 1856, Nr. 49, 174. — (9) Phot. Soc. J. 1856, Nr. 39, 314; vgl. auch 1855, Nr. 37, 273. — (10) Phot. Soc. J. 1856, Nr. 39, 307; Nr. 42, 50. — (11) Phot. Soc. J. 1856, Nr. 39, 309. — (12) Phot. Soc. J. 1856, Nr. 39, 312; Nr. 41, 19. — (13) Phot. Soc. J. 1856, Nr. 43, 65. — (14) Phot. Soc. J. 1856, Nr. 40, 14, aus dem Bullet. de la Soc. Franç. de photogr. Mars. — (15) Phot. Soc. J. 1856, Nr. 38, 283. — (16) Phot. Soc. J. 1856, Nr. 40, 29.

Magnetismus. Einflufs der Temperatur auf den Magnetismus von Stahlstäben.

L. Dufour (1) hat die Beobachtung gemacht, dafs Stahlstäbe, welche bei einer gewissen Temperatur magnetisirt worden sind, durch Aenderung derselben stets an ihrer Kraft verlieren, mag nun die Aenderung eine Erhöhung oder eine Erniedrigung derjenigen Temperatur sein, bei welcher die Magnetisirung stattgefunden hatte. Wenn dagegen ein zuvor erwärmter Magnet sich beim nachherigen Erkalten der Temperatur, bei der er magnetisirt wurde, nähert, so ist diese Erkaltung von einer Verstärkung der Kraft begleitet.

Magnetisches Verhalten von Eisenverbindungen.

Greiss (2) hat eine grofse Anzahl chemischer Verbindungen des Eisens, sowohl natürlich vorkommender als künstlich dargestellter, bezüglich ihres magnetischen Verhaltens geprüft. Alle ohne Ausnahme wirkten nach seinen Erfahrungen auf eine empfindliche astatische Nadel, und viele darunter, aufser Eisenoxyduloxyd auch Eisenglanz, Titaneisen u. a. m. bewegten auch schon die gewöhnliche Magnetnadel. Einige zeigten sich im natürlichen Vorkommen polar; bei anderen konnte eine bleibende Polarität hervorgerufen werden. Zu denselben gehörten Exemplare von Eisenglanz, Eisenglimmer, Titaneisen und Chromeisen. Bemerkenswerth ist, dafs während verschiedene von ihm geprüfte Stücke Magneteisen sehr leicht polarisch gemacht werden konnten, das in Octaëdern krystallisirende Magneteisen von Pfitsch in Tyrol sich gleich dem weichen Eisen verhielt.

Electromagnetismus.

Joule (3) hat eine Reihe von Versuchen angestellt zu dem Zwecke, bei den Electromagneten den mit der Unterbrechung des Stroms wieder verschwindenden Magnetismus von dem zurückbleibenden zu unterscheiden. Zu allgemein interessanten Resultaten scheint er nicht gekommen zu sein.

(1) Arch. ph. nat. XXXI, 105; Instit.. 1856, 128; Pogg. Ann. XCIX, 476. — (2) Pogg. Ann XCVIII, 478. — (3) Instit. 1856, 170.

Erdmagnetismus.

Lamont (1) hat darauf aufmerksam gemacht, dafs durch geeignete Combination der gleichzeitigen Einwirkung eines galvanischen Stroms und des Erdmagnetismus auf die Inclinationsnadel eine Bestimmung der Inclination erhalten werden könne, die weniger Operationen erfordere und auf weit sichereren Einstellungen beruhe, als die gewöhnliche Methode.

Mahmoud-Effendi (2) hat die Resultate von Messungen über den Zustand der Elemente des Erdmagnetismus in Paris und seinen Umgebungen im Jahre 1856 mitgetheilt. Wir entlehnen aus dem zweiten seiner Aufsätze die folgende Tabelle :

Stationen	Inclination am 1. Jan. 1856	Absolute Horizontal-Intensität	Ganze Intensität
Dieppe	67° 22',5	1,825	4,744
Rouen	67° 4',0	1,848	4,730
Saint-Germain . .	66° 31',6	1,882	4,724
Enghien	66° 30',0	1,884	4,724
Versailles . . .	66° 26',5	1,888	4,722
Paris	66° 25',0	1,889	4,722

Bezüglich einer Discussion zwischen Laugier und Leverrier über erdmagnetische Messungen in Paris und der Umgegend vergleiche man die Quellen (3).

Magnetische Induction.

Maxwell (4) hat die Ableitung verschiedener Sätze, welche sich auf die magnetisirende Kraft des electrischen Stromes beziehen, aus Faraday's Hypothese der magnetischen Kraftlinien mitgetheilt.

Diamagnetismus. Diamagnetische Abstofsung.

F. Reich (5) hat mittelst der für die Bestimmung der Dichtigkeit der Erde construirten Torsionswage eine Reihe

(1) Pogg. Ann. XCVII, 638. — (2) Compt. rend. XLII, 905; XLIII, 728; Instit. 1856, 181. — (3) Compt. rend. XLII, 178. 250. 257. 305. 310. 361. — (4) Phil. Mag. [4] XI, 404; XII, 316; Instit. 1856, 450. — (5) Pogg. Ann. XCVII, 283, aus den Berichten d. königl. sächs. Gesellschaft d. Wissenschaften; Phil. Mag. [4] XI, 249 (vgl. hier Tyndall's Anmerkung, S. 256, inwiefern Reich's Versuche für diamagnetische Polarität beweisend sind); Arch. ph. nat. XXXI, 337; Ann. ch. phys. [3] L, 128; Anzeige der Resultate Cimento II, 241.

von Versuchen über die Abstofsung zwischen Electromagneten und einer Wismuthkugel gemacht, welche unzweideutig zeigen, dafs diese Abstofsungen in stärkerem Verhältnisse als die Stromstärken wachsen, ihr Verhältnifs vielmehr sehr nahe mit demjenigen des Quadrates der Stromstärke zusammenfällt (1).

Diamagnetische Abstofsung.

Magnetischer Character des Kaliums und Natriums.

Wie in einem früheren Berichte (2) angeführt wurde, hat de la Rive eine Beziehung zwischen den Atomvolumen und den magnetischen Eigenschaften der Elemente in der Art angenommen, dafs ein kleines Atomvolumen mit paramagnetischem, ein hohes Atomvolumen mit diamagnetischem Character verbunden sein sollte. Da Kalium und Natrium ihres geringen spec. Gewichtes wegen ein hohes Atomvolumen besitzen, so fand es Lamy (3) interessant, zu untersuchen, ob diese Metalle sich dem entsprechend entschieden diamagnetisch verhalten. Zwischen den Polen eines Ruhmkorff'schen Electromagneten wurden Kügelchen von Kalium und Natrium, welche vollkommen eisenfrei dargestellt waren, zwar im ersten Moment abgestofsen, aber dies nur in Folge von in der Masse inducirten Strömen; es folgte alsbald Anziehung, welche den paramagnetischen Character unzweideutig darthat. Gleichgrofse Kügelchen von Kupfer oder Silber wurden unter ganz denselben Umständen dauernd abgestofsen.

Nach Lamy ist Kalium und mehr noch Natrium ein sehr guter Leiter der Electricität. Letzteres steht bezüglich seiner Leitfähigkeit nach Silber, Kupfer, Gold, und vor Zinn, Zink, Eisen.

Diamagnetische Polarität.

Tyndall (4) hat die Einwände aufgezählt, welche gegen die Annahme einer diamagnetischen Polarität und ge-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1855, 208; so wie auch Jahresber. f. 1850, 219; f. 1851, 259. — (2) Jahresber. f. 1854, 221. — (3) Compt. rend. XLIII, 693; Arch. ph. nat. XXXIII, 230; Phil. Mag. [4] XIII, 148; Pogg. Ann. C, 165. — (4) Phil. Trans. 1856, I, 237; Phil. Mag. [4] XII, 161; im Ausz. Ann. ch. phys. XLIX, 377; Arch. ph. nat. XXXII, 89; eine kurze Notiz Arch. ph. nat. XXXI, 46.

Diamagnetische Polarität.

gen die jeden Vorurtheilsfreien überzeugenden experimentellen Beweise, welche W. Weber (1) für das Stattfinden der diamagnetischen Polarität beibrachte, von Faraday (2), Matteucci und Feilitzsch (3) erhoben worden sind, und welche, da sie in früheren Berichten mitgetheilt wurden, hier nicht wiederholt werden sollen. Nachdem Tyndall durch die Gefälligkeit W. Weber's in Besitz eines ganz ähnlichen, nur noch weit empfindlicheren Apparates gekommen war, wie ihn der letztgenannte Forscher zum Nachweis der diamagnetischen Polarität angewendet hatte, stellte er eine sehr umfassende Reihe von Versuchen an, welche alle jene Einwände vollständig widerlegten und welche den Satz, dafs diamagnetische Körper unter dem Einflufs magnetischer Erregung eine den paramagnetischen Substanzen entgegengesetzte Polarität annehmen, zur vollständigen Evidenz und damit die bezügliche Frage zum Abschlufs gebracht haben.

Zunächst beobachtete Tyndall nicht die ersten Ausschläge oder Schwingungen der Magnetnadel, welche von den in den electrischen Spiralen gehobenen und gesenkten Wismuthcylindern (oder anderen diamagnetischen oder paramagnetischen Substanzen) in Bewegung gesetzt wurden, sondern die bei der einen und anderen Stellung der Cylinder eintretende Gleichgewichtslage. Es geschah dies, um den Gedanken, als ob die Ablenkungen der Nadel durch in der Masse des Wismuths hervorgerufene Inductionsströme erzeugt würden, völlig auszuschliefsen, da solche Ströme doch nur im ersten Moment nach Einleiten oder Unterbrechen des Spiralenstroms hätten wirksam sein können.

Die Ablenkung der Magnetnadel entsprach auf das Deutlichste der Annahme einer der paramagnetischen entgegengesetzten Polarität des Wismuths. Wurde der Strom

(1) Jahresber. f. 1852, 284. — (2) Jahresber. f. 1850, 221. — (3) Jahresber. f. 1854, 218.

Diamagnetische Polarität.

umgekehrt, so kehrten sich auch die Pole um. Die Bewegung der Wismuthstäbe in den Spiralen, wenn kein Strom in denselben kreiste, konnte daher an und für sich die beobachtete Ablenkung der Nadel nicht bewirken. Kupfercylinder, von gleichen Dimensionen mit den Wismuthcylindern und unter gleichen Umständen in den Spiralen bewegt, brachten keine Ablenkung der Nadel hervor, obgleich doch bei dem grofsen Leitungsvermögen des Kupfers etwaige Inductionsströme weit kräftiger hätten auftreten müssen. Antimon zeigte eine schwächere diamagnetische Polarität, als Wismuth.

Die grofse Empfindlichkeit des Apparates gestattete Tyndall, selbst dann Ablenkungen zu beobachten, wenn anstatt des Wismuths nichtleitende diamagnetische Substanzen angewendet wurden. Die Ablenkungen waren klein, aber doch ohne Zweideutigkeit, bei Cylindern von schwerem Glase, Kalkspath, Phosphor in Glasröhren, Schwefel, Salpeter und Wachs. Bei letzterer Substanz, sowie bei Anwendung von schwerem Glase, war es Feilitzsch (1) nicht gelungen, eine polare diamagnetische Wirkung wahrzunehmen.

Als neues interessantes Beobachtungsresultat erhielt Tyndall die diamagnetische Polarität tropfbarer Flüssigkeiten, z. B. von Wasser und Schwefelkohlenstoff. Die Unterschiede in der Stellung der Nadel, je nachdem die Wassercylinder sich gegen die Nadel neutral verhielten (Lage 2), oder dieselbe nach einer oder der anderen Seite trieben (Lage 1 und 3), waren zwar äufserst gering, aber sie traten bei häufiger Wiederholung des Versuches immer wieder in gleicher Weise ein. Die Cylinder von Wasser und Schwefelkohlenstoff waren 4 Zoll lang und 0,65 dick. Es ergaben sich folgende Nadelstellungen, in Scalentheilen ausgedrückt :

(1) Jahresber. f. 1854, 219.

Diamagnetische Polarität.

	Wasser		Schwefelkohlenstoff	
	Directer Strom	Umgek. Strom	Directer Strom	Umgek. Strom
Lage 1	605	246	631	210
Lage 2	603	248	629	213
Lage 3	601	250	626	216

Die paramagnetischen Cylinder, welche Tyndall in seinem Apparate prüfte, waren : verschiedene Arten Schiefer, Eisenchlorid, Eisenvitriol, kohlens. Eisenoxydul, Ferridcyankalium, Eisenoxyd, Eisenfeile; die paramagnetischen Flüssigkeiten waren : Lösungen von Eisenvitriol, von Nickelchlorür und Kobaltchlorür.

Wegen der geringen Ablenkung, welche die diamagnetischen, nicht leitenden Substanzen gaben, erschien es wünschenswerth, an ihrer Statt Wismuthpulver anzuwenden, in welchem durch künstliche Mittel die Leitung von Theilchen zu Theilchen völlig vernichtet worden war.

Ein von Matteucci vorgeschlagener Ueberzug des Wismuthpulvers mit Harz erwies sich als untauglich, indem die Masse hierdurch paramagnetisch wurde. Tyndall erreichte aber den beabsichtigten Zweck dadurch, daſs er Wismuthpulver längere Zeit an der Luft liegen lieſs, wodurch es, wie Versuche mit einem electrischen Strom lehrten, völlig nichtleitend wurde. Die Ablenkungen durch diamagnetische Polarität lagen in gleichem Sinne, wie bei einem soliden Wismuthcylinder und hatten noch eine sehr merkliche Gröſse.

Nachdem Tyndall die Annahme diamagnetischer Polarität nunmehr als vollständig begründet ansehen durfte, gab er in einer besonderen Arbeit (1) eine ausführliche Discussion solcher diamagnetischer Versuche, namentlich aus dem Gebiete der magnekrystallinischen Wirkungen, welche bis jetzt entweder unerklärt waren, oder den gangbaren Annahmen über die Wirkungsweise magnetischer, insbesondere der magnekrystallinischen Kräfte, und der An-

(1) Phil. Mag. [4] XI, 125.

nahme diamagnetischer Polarität zu widersprechen schienen. Es gehört dahin die Richtung, welche Kugeln aus krystallinischem oder comprimirtem Wismuth, die auf dem einen Ende eines an Coconfäden aufgehängten Hebelarmes schweben, in der Nähe eines Magnetpoles annehmen, eine Richtung, welche je nach der Länge des Hebelarmes im Verhältnifs zu den Dimensionen der Kugel und dem Abstand ihres Centrums vom Magnetpole eine verschiedene sein kann. Ferner ein Versuch Faraday's, bei welchem ein Magnetpol durch die magnekrystallinische Kraft einer Wismuthkugel fortbewegt wurde; die Versuche Plücker's, bei welchen zwischen spitzen Magnetpolen längliche Stäbchen aus paramagnetischen Substanzen aus der axialen Lage in die äquatoriale, Stäbchen aus diamagnetischen Substanzen aus der äquatorialen Lage in die axiale übergingen, wenn der Abstand zwischen dem aufgehängten Körper und dem Magnetpole über ein gewisses Mafs vergröfsert wurde; endlich die Erscheinung, dafs Kugeln, welche aus Mischungen von diamagnetischen mit paramagnetischen Substanzen gebildet und durch Compression in einer Richtung mit magnekrystallinischer Wirkung versehen waren, unter Umständen diamagnetisch abgestofsen wurden, unter welchen die magnekrystallinische Axe sich noch axial richtete und umgekehrt. Alle diese Erörterungen knüpfen sich an Figuren, ohne welche sie nicht leicht verständlich sein würden. Wir bedauern daher, hier nicht näher auf die interessante Arbeit Tyndall's eingehen zu können, welche keinen Zweifel übrig läfst, dafs alle, auch die scheinbar verwickeltsten Phänomene der diamagnetischen und magnekrystallinischen Wirkungen, sich aus der einzigen Annahme einer der paramagnetischen entgegengesetzten Polarität der diamagnetischen Substanzen erklären lassen.

Dia-magnetische Polarität.

Faraday (1) hat, davon ausgehend, dafs die magne-

Einflufs der Wärme auf den Magnetismus und Diamagnetismus.

(1) Phil. Mag. [4] XI, 322. 475; im Ausz. Instit. 1856, 369; Arch. ph. nat. XXXII, 55; Cimento IV, 58.

Einflufs der Wärme auf den Magnetismus und Diamagnetismus.

krystallinische Richtkraft von paramagnetischen und diamagnetischen Kugeln im magnetischen Felde qualitativ und quantitativ unabhängig vom umgebenden Medium sei (während die totale Anziehung und Abstofsung der Masse als Ganzes bekanntlich wesentlich von dem umgebenden Mittel influencirt wird (1)), die Aenderungen untersucht, welche jene Richtkraft bei Zunahme der Temperatur erleidet. Faraday glaubt, dafs man damit zugleich die Abhängigkeit der magnetischen Intensität überhaupt von der Temperatur kennen lerne; die Messung der magnekrystallinischen Richtkraft zum Mafsstab zu nehmen, erschien darum als bequem, weil ihre Unabhängigkeit vom umgebenden Medium die Anwendung von Bädern aus verschiedenen Flüssigkeiten zur Herstellung der erforderlichen Temperaturen erlaubte. Es ergab sich, dafs krystallinisches Wismuth und ebenso amorphes, welches nach einer Richtung comprimirt war, bei Erhöhung der Temperatur bedeutend an diamagnetischer Richtkraft verlor. Bei — 7° war dieselbe 200, bei + 150° nur noch 70, die Abnahme schien in allen Theilen der Scale proportional der Temperatursteigerung zu sein. Ein Turmalinkrystall hatte bei — 18° eine Richtkraft 540, bei + 150° dagegen eine Richtkraft 270; die Abnahme war in niederen Temperaturen rascher, als in hohen.. Von — 18° bis — 1° betrug sie 50, von + 133° bis + 150° nur 20. Eben so verhält sich kohlens. Eisenoxydul, welches bei — 18° eine Richtkraft 1140, bei + 150° eine Richtkraft 415 hatte und am unteren Ende dieses Intervalls für eine Temperatursteigerung von 17° an Richtkraft 120 verlor, am oberen Ende nur 34. Eisen zeigte bei + 150° die nämliche Richtkraft, wie bei 0°; die Richtkraft von Nickel nahm bei Erhitzung von 35° auf 141° von 300 auf 290 ab, die von Kobalt nahm dagegen bei Erhitzen von 21° auf 150° von 293 auf 333 zu. Das letztere Metall

(1) Vgl. Jahresber. f. 1849, 187.

scheint demnach bei einer Temperatur oberhalb 150° ein Maximum der magnetischen Intensität zu besitzen, Eisen zwischen 0° und 150°, Nickel unterhalb 0° (1).

Leitungsvermögen des krystallinischen Wismuths.

Matteucci hat, wie im vorjährigen Berichte (2) mitgetheilt wurde, das je nach der Richtung gegen die Krystallaxe verschiedene electrische Leitungsvermögen des krystallisirten Wismuths in verschiedener Weise dargethan. Er hat nun (3), nachdem er in Besitz von Wismuthstäben von 51^{mm} Länge gekommen war, welche theilweise parallel, theilweise senkrecht zur Längsrichtung die beste Spaltbarkeit zeigten, noch einen neuen Beweis zugefügt. Das Experiment besteht darin, dafs zwei Wismuthstäbchen in die Aeste einer gabelförmig gespaltenen electrischen Leitung eingefügt werden, welche in entgegengesetztem Sinne um ein Galvanometer gewunden sind. Werden genau gleich lange Kupferstäbchen anstatt der Wismuthstäbe in die beiden Leitungen eingeschoben, so zeigt das Galvanometer keine Ablenkung; eben so verhält es sich, wenn die beiden Wismuthstäbchen von einerlei Art, beide axial oder beide äquatorial sind. Schob Matteucci aber in die eine Leitung ein axiales, in die andere ein äquatoriales Stäbchen ein, so waren Galvanometerablenkungen bis zu 30° wahrzunehmen.

Electricität. Electrische Kraft.

Ein Aufsatz von W. S. Harris (4) über das Gesetz der electrischen und magnetischen Kraft, dafs nämlich die Wirkung eines electrischen Punktes auf einen andern electrischen Punkt dem Quadrate des Abstandes beider Punkte umgekehrt proportional ist, enthält nichts Bemerkenswerthes.

(1) Vgl. Plücker's Arbeit über die Abhängigkeit magnetischer und diamagnetischer Kräfte von der Temperatur, Jahresber. f. 1847 u. 1848, 256; ferner die Untersuchung Dufour's in diesem Bericht, S. 201. — (2) Jahresber. f. 1855, 54. — (3) Compt. rend. XLII, 1133. — (4) Instit. 1856, 398.

Electrische Vertheilung.

Eine Abhandlung von P. Riefs über den Einflufs, welchen Zwischenplatten auf den Vertheilungseffect eines electrisirten Körpers auf einen in einiger Entfernung davon aufgestellten neutralen Körper äufsern, eine Abhandlung, worüber wir schon früher berichteten (1), gab Veranlassung zu einer wissenschaftlichen Besprechung zwischen Faraday und Riefs, in welcher man die Bedeutung der Faraday'schen Theorie der Kraftlinien, sowie die in Deutschland mehr gebräuchliche Theorie der Wirksamkeit auf die Ferne, in sehr interessanter Weise einander gegenübergestellt und beleuchtet findet (2).

Die von Melloni (3) über die electrische Vertheilung ausgesprochenen Ansichten sind auch von Regnani (4) bekämpft worden. Dagegen hat Nobile (5) einige Versuche beschrieben, deren Resultate er als Stützen für die Richtigkeit jener Ansichten betrachtet.

In einer Abhandlung, welche Volpicelli (6) mitgetheilt hat, schliefst sich dieser Gelehrte der Ansicht Faraday's an, dafs die statisch-electrische Vertheilung auch nach krummen Linien vor sich gehen könne, und giebt zur Rechtfertigung dieser Annahme mehrere experimentelle Belege, die als Influenzerscheinungen ohne Schwierigkeit erklärbar und zum Theile in dieser Weise auch schon erklärt sind.

Beer (7) hat die mathematische Entwickelung einer allgemeinen und directen Methode mitgetheilt, die electrische Vertheilung auf oder in einem Körper zu finden, der keine Coercitivkräfte hat und unveränderlichen vertheilenden Kräften unterworfen ist.

(1) Jahresber. f. 1854, 228. — (2) Phil. Mag. [4] XI, 1; Pogg. Ann. XCVII, 415; Arch. ph. nat. XXXI, 48; Cimento III, 74. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1854, 227. — (4) Arch. ph. nat. XXXI, 78. — (5) Aus Antologia contemporanea, anno I, Nr. 2 in Arch. ph. nat. XXXII, 62. — (6) Compt. rend. XLIII, 719; Instit. 1856, 366; Arch. ph. nat. XXXII, 318; Cimento IV, 87. — (7) Pogg. Ann. XCVIII, 137.

Electricität durch Reibung.

E. Becquerel (1) hat die Wirksamkeit verschiedener Substanzen zur Erzeugung von Electricität, wenn dieselben im gepulverten Zustande und auf Seidenzeug vertheilt auf Glas gerieben wurden, approximativ bestimmt. Die stärksten Wirkungen erhielt er mit Zink-Zinn-Amalgam und Zweifach-Schwefelzinn (Musivgold); geringere, obwohl noch ziemlich starke mit Talk, Schwefelantimon, Braunstein, Mehl, Graphit u. a. Er zog hieraus die Folgerung, dafs der Reibungseffect weit mehr von der Molecularbeschaffenheit, als der chemischen Natur der Körper abhängig ist. Welchen Antheil bei diesen Effecten das Seidenzeug hatte, das bekanntlich in hohem Grade geeignet ist, das damit geriebene Glas positiv electrisch zu machen, scheint Becquerel nicht beachtet zu haben.

Bei Wiederholung des bekannten Versuchs einer Electricitätserzeugung durch tumultuarische Verdampfung (2) hat Rijke (3) bemerkt, dafs die Erscheinung in einem gewöhnlichen Platin- oder Silbertiegel auch mit chemischreinem Wasser stets sicher erhalten wird, wenn das mit dem Tiegel verbundene Electroscop hinreichend empfindlich ist. Dasselbe wird dabei mit negativer Electricität geladen. Dieselbe Electricitätsart empfängt der Tiegel bei gewaltsamer Verdampfung von Phosphorsäure, Chlorwasserstoffsäure, Oxalsäure, verdünnter Salpetersäure und verdünnter Schwefelsäure. Dagegen gaben nach Rijke's Beobachtung concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure über 1,68 spec. Gew. dem Platin eine merkliche positive Ladung. Von Kali- und Ammoniaklösung wurde Platin positiv, durch den Reibungsprocefs, bewirkt durch eine Lösung von Kalk, Baryt oder Strontian, aber negativ geladen. Eben so fand er, dafs eine grofse Anzahl von ihm geprüfter schwefels., salpeters., phosphors., kohlens. Salze u. s. w. dem

(1) Compt. rend. XLII, 46; Instit. 1856, 29; Arch. ph. nat. XXXI, 246; Pogg. Ann. XCVIII, 509. — (2) Jahresber. f. 1854, 289. — (3) Pogg. Ann. XCVIII, 500.

Electroscop negative Electricität zuführten. Schliefslich theilt Rijke als eine in England bekannte Erfahrung mit, dafs der Armstrong'sche Dampfkessel eine starke Ladung positiver Electricität annimmt, sobald die Wassertröpfchen, deren Reibung die Electricitätserregung bedingt, essigs. Bleioxyd gelöst enthalten.

Lichtenberg'sche Figuren. Ein im Erfolge selten fehlschlagendes Verfahren, verschiedenfarbige, sehr elegante Staubfiguren darzustellen, hat R. Böttger (1) beschrieben.

Electrisirmaschine. J. Thore (2) hat die Meinung ausgesprochen, dafs aus trockenem Papier, das an einer heifsen Eisenplatte gerieben werde, sich sehr wirksame kleine Electrisirmaschinen müfsten herstellen lassen.

Condensator. Gaugain (3) hat die Beschreibung seines schon früher (4) erwähnten doppelten Condensators mit etwas gröfserer Ausführlichkeit wiederholt, und dabei die beim Gebrauche dieses Apparates unumgänglichen, übrigens bekannten Vorsichtsmafsregeln besprochen.

Volpicelli (5) hat die Theorie des zusammengesetzten Condensators in ganz allgemeiner Weise und für eine beliebige Anzahl verbundener Condensatoren behandelt. Als Hülfsmittel für das experimentelle Studium ist freilich schon der doppelte Condensator kein ganz zuverlässiges Instrument.

Electroscop. Romershausen (6) hat eine von Zeichnungen begleitete Beschreibung des Electroscops, dessen er sich zur Prüfung der Luftelectricität bedient, bekannt gemacht (7).

Successive Entladung. Das Phänomen der successiven Entladungen zweier sphärischen Conductoren während der Annäherung hat Beer (8) mathematisch erläutert.

(1) Jahresber. d. phys. Vereins zu Frankfurt a. M. 1854-1855, 25; Pogg. Ann. XCVIII, 170; J. pr. Chem. LXVIII, 369. — (2) Compt. rend. XLII, 864; Arch. ph. nat. XXXII, 222. — (3) Ann. ch. phys. [3] XLVIII, 170. — (4) Jahresber. f. 1853, 261. — (5) Cimento III, 37; Compt. rend. XLII, 402; im Ausz. Arch. ph. nat. XXXI, 250. — (6) Dingl. pol. J. CXXXIX, 258. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1853, 268. — (8) Pogg. Ann. XCVIII, 242.

Luftelectricität.

W. Thomson (1) hat sich in sehr anerkennender Weise über das Verfahren geäufsert, nach welchem Dellmann (2) die Luftelectricität beobachtet. Er empfiehlt dieses Verfahren zur Nachahmung. In demselben Aufsatze bespricht er zwei andere Beobachtungsweisen des electrischen Zustandes der Luft, zu welchen ihn Nachdenken geleitet hat, und die er experimentell zu prüfen beabsichtigt.

Eine sehr umfangreiche Abhandlung von Becquerel d. ä. (3) über die Electricität in der Luft und an der Erdoberfläche ist dem gröfseren Theile ihres Inhaltes nach eine Wiederholung früherer Arbeiten.

Der Verfasser sagt darin : Es sei mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dafs Sauerstoffgas und kohlens. Gas, welche die Pflanzen aushauchen, der Atmosphäre positive Electricität (die in diesem Falle, nach seiner Meinung, durch eine Art Reibungsprocefs erzeugt werde (4)) zuführen, und dafs ferner die durch Verdunstung gebildeten Wasserdämpfe, obschon der Procefs der Verdunstung selbst keine Electricitätsquelle sei (5), doch die Electricität der Körper, von welchen sie sich erheben, theilweise mit fortnehmen und in der Luft ausbreiten. Als die wirkliche Quelle dieser mit den Dämpfen aufsteigenden Electricität bezeichnet er den electrischen Gegensatz des Flufswassers zu der befeuchteten Erde (6), sowie auch die Zersetzung organischer Ueberreste. Durch den letzteren Einflufs sollen die Dämpfe immer mit + E beladen werden.

Den Ansichten Becquerel's über die Quellen der Luftelectricität ist Scoutetten (7) entgegengetreten durch Mittheilung eines Auszugs aus einer älteren, von Peltier

(1) Aus Atheneum Nr. 1505 in Sill. Am. J. [2] XXIII, 288; Instit. 1856, 406. — (2) Jahresber. f. 1853, 264. — (3) Compt. rend. XLII, 661; XLIII, 1101; Instit. 1856, 137. 433; Arch. ph. nat. XXXII, 220; XXXIV, 281; Phil. Mag. [4] XI, 484; XIII, 296. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1854, 241. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1854, 240. — (6) Vgl. Jahresber f. 1855, 225. — (7) Compt. rend. XLIII, 356.

Luftelectricität.

aufgestellten Theorie der Luftelectricität, wonach die Wasserdämpfe, so lange ihre Temperatur unter 110° bleibt, niemals freie Electricität mit sich führen; die Atmosphäre fülle sich mit + E ausschliefslich nur durch das Sauerstoffgas, welches grünende Pflanzen, so wie die Gewässer unter der Einwirkung des Sonnenlichts aushauchen.

J. Schneider (1) in Emmerich hat einige Lichtmeteore beschrieben, die er beobachtete, und von welchen er vermuthet, dafs sie electrischen Ursprungs seien.

Hierher gehört wohl auch die schon S. 169 erwähnte, von Moesta (2) beschriebene besondere Art von Lichterscheinungen, welche während der Monate December bis Ende Februar sehr häufig über dem Kamme der Cordilleren von Chile gesehen wird. Moesta vergleicht dieselbe mit einem sehr intensiven Wetterleuchten.

Raillard (3) hat die Behauptung aufgestellt und zu rechtfertigen gesucht, dafs Blitze stets von einem ihrer Gröfse proportionirten Geräusche begleitet sein müssen, und dafs, wenn der Donner, insbesondere zur Nachtzeit, häufig gleichwohl nicht gehört werde, dies nur eine Folge des zu grofsen Abstandes des Ortes der electrischen Entladung, oder ihrer verhältnifsmäfsig zum Abstande geringen Entwickelung sein könne, während auch eine sehr schwache Lichterscheinung Nachts leichter in die Augen falle. Umgekehrt seien Donner ohne Blitze immer nur zur Tageszeit beobachtet worden, also unter Umständen, unter welchen eine geringe electrische Lichtentwickelung dem Blicke entgehen konnte.

Dagegen versichert Poey (4), dafs er in Havannah in zwei Fällen Donner ohne Blitz nach Sonnenuntergang gehört habe, einmal Abends zwischen 8 bis 9 Uhr, das anderemal um 9 Uhr.

(1) Pogg. Ann. XCVIII, 324. — (2) Pogg. Ann. XCVIII, 340. — (3) Compt. rend. XLIII, 816. — (4) Compt. rend. XLIII, 985.

Multiplicatorgewinde.

Um bei sehr dünnen Metalldrähten, die zu electrischen Spiralen benutzt werden sollen, die Ueberspinnung mit Seide zu umgehen, gebraucht Bonelli (1) lange Papierstreifen, auf welchen eine Anzahl metallischer Linien nebeneinander, nach der Längenrichtung des Papiers gezogen sind. Vorausgesetzt, dafs die Theile dieser aus einem Metalle gebildeten Linien hinlänglich zusammenhängen, so leiten sie die Electricität. Um einen Multiplicator daraus zu bilden, braucht man nur einen Streifen zusammenzurollen, indem das Papier genügende Isolirung bietet. Man erhält einen Multiplicator mit langem dünnem Draht, wenn je das zweite Ende einer Linie mit dem ersten Ende der folgenden Linie verbunden wird, dagegen die Wirkung eines dickeren und kürzeren Leiters, wenn sämmtliche gleichgerichtete Enden der Linien in Verbindung gesetzt werden.

Mohr (2) hat Abänderungen in der Form des Galvanometers beschrieben, die sich insbesondere auf die Gestalt des Gewindes und die Art der Vertheilung der Drahtmasse beziehen. Seine Abhandlung ist von Zeichnungen begleitet, auf die wir verweisen müssen.

Galvanometer.

Whitehouse (3) hat eine galvanometrische Vorrichtung beschrieben, welche er Magneto-Electrometer nennt. Sie besteht in einem durch den zu messenden Strom gebildeten Electromagnete, der so gestellt ist, dafs er auf einen Wagebalken einwirkt und dadurch die Stromkraft gleichsam zu wiegen gestattet. Er hält dieses Instrument für besonders geeignet, um intermittirende und alternirende Ströme zu messen. In wie weit in dem letzten Falle die Coërcitivkraft einen störenden Einflufs ausüben möchte, scheint er nicht näher untersucht zu haben.

Zenger (4) hat eine Methode erläutert, aus den Ablenkungen einer einfachen Multiplicatornadel die Strom-

(1) Compt. rend. XLII, 885; Arch. ph. nat. XXXII, 222. — (2) Pogg. Ann. XCIX, 102; Dingl. pol. J. CXLIII, 120. — (3) Instit. 1856, 415. — (4) Wien. Acad. Ber. XVIII, 274.

stärken für den Fall durch Rechnung zu finden, dafs die Nadel durch Annäherung zweier kleiner Magnetstäbe von entgegengesetzten Seiten, aber in der Richtung des Meridians der Nadel, astatisch gemacht worden war. Um die zweckmäfsigste Stellung der Magnetstäbe zu bestimmen, erörtert Zenger zuerst ein zwar genaues, aber umständliches Verfahren, und macht dann darauf aufmerksam, dafs man zur Erreichung desselben Zweckes auch eine constante Quelle benützen könne, deren Strom durch den Multiplicator geleitet wird, während man die Magnete so lange verschiebt, bis das Maximum der Ablenkung erfolgt; kommt man nämlich über einen gewissen Punkt hinaus, so zeigt sich eine rückgängige Bewegung der Nadel.

Magnetische Kraft einer Drahtrolle.

Man weifs, dafs ein Drahtgewinde, durch welches ein Strom circulirt, einen theilweise eingeschobenen Kern von weichem Eisen mit Gewalt einzieht und denselben in einer solchen Lage festzuhalten trachtet, dafs der Mittelpunkt des Eisenkerns mit dem des Gewindes zusammenfällt. Die Kraft, womit dies geschieht, nimmt bedeutend zu, wenn die Drahtschraube mit einem Rohr von weichem Eisen umgeben wird, weil die Polarität, welche das letztere annehmen mufs, derjenigen des Eisenkerns entgegengesetzt ist. — Marianini (1) hat die Gröfse dieser beiden Kräfte verglichen, und fand, dafs sie für den besonderen Apparat, den er anwendete, im Verhältnisse stehen wie 4 zu 7.

Galvanische Kette.

Das gewöhnliche Zink des Handels enthält bekanntlich verschiedene Beimengungen, insbesondere Eisen und Kohle, welche, wie de la Rive (2) schon vor vielen Jahren gezeigt hat, beim Eintauchen einer Zinkplatte in verdünnte Schwefelsäure die Veranlassung zu localen electrischen Strömen geben und dadurch die Auflösung des Zinks befördern. Das Amalgamiren des gemeinen Zinks bringt nun

(1) Cimento IV, 208; im Ausz. Arch. ph. nat. XXXIV, 285. — (2) Bibliothèque universelle, XLIII, 391; Pogg. Ann. XIX, 221.

Galvanische Kette.

den wesentlichen Nutzen, dafs dadurch rings um die äufserste Oberfläche der Zinkplatte eine Legirung von ganz gleichförmiger Beschaffenheit gebildet wird, während Kohle und Zinn, die sich mit Quecksilber nicht verbinden können, entweder ganz ausgeschieden oder zurückgedrängt werden. So sind die localen Ströme und die davon abhängige erleichterte Auflöslichkeit beseitigt. Man nahm bisher an, dafs die electrische Natur des Zinks durch die Gegenwart des Quecksilbers nicht beeinträchtigt werde. Gaugain (1) fand jedoch, dafs dies nur so lange richtig ist, als bei dem Legirungsverhältnisse die üblichen Grenzen nicht überschritten werden. Zink, in einem sehr grofsen Ueberschusse von Quecksilber aufgelöst und eben so auch das feste Zinkamalgam bewirken eine Verminderung der electromotorischen Kraft. Aus diesen und anderen Erfahrungen zieht Gaugain den Schlufs: dafs der Einflufs der Amalgamirung ein doppelter und nicht unbedingt nützlicher sei; zwar werde dadurch die Cohäsion der Zinkmasse aufgehoben, anderntheils aber auch eine neue Verwandtschaft, nämlich die des Quecksilbers zum Zink, in Thätigkeit gesetzt und dadurch dem Nutzen einer gröfseren Beweglichkeit der Zinktheile bald mehr bald weniger entgegengewirkt. Den eigentlichen Zweck des Amalgamirens hat Gaugain nicht berührt.

Auf den Telegraphenlinien ist es sehr allgemein üblich geworden, galvanische Batterieen anzuwenden, die aus Bunsen'schen Kohlencylindern und amalgamirtem Zink, beide Erreger in verdünnte Schwefelsäure tauchend und durch poröse Thonzellen von einander getrennt, combinirt sind. R. Böttger (2) hat die Erfahrung gemacht, dafs die so zusammengesetzten Ketten schon nach wenigen Tagen einen auffallenden Geruch nach Schwefelwasserstoff-

(1) Compt. rend. XLII, 430; Instit. 1856, 85; Arch. ph. nat. XXXII, 52. — (2) Jahresber. d. phys. Vereins zu Frankfurt a. M. 1854-1855. 28; Pogg. Ann. XCIX, 288; J. pr. Chem. LXVIII, 364; Dingl. pol. J, CXL, 314.

Galvanische Kette.

gas verbreiten und gleichzeitig eine ungemeine Schwächung des Stroms erleiden. Beide Uebelstände sollen nun vermieden werden können, wenn die Batterie mit nur 5 Procent Schwefelsäure haltigem Wasser erregt wird, nachdem zuvor die Kohlencylinder in concentrirte Salpetersäure eingetaucht und an der Luft etwa ½ Tag sich selbst überlassen worden waren.

Lassaigne und Thiers (1) haben eine Volta'sche Batterie beschrieben, in welcher die flüssigen Leiter durch geschmolzene Salze vertreten sind. Als solche wählten sie ein Aluminiumsalz und Chlornatrium, beide im geschmolzenen Zustande durch eine poröse Wand getrennt. In das erstere dieser Salze war ein Kohlencylinder, in das andere ein Eisencylinder eingesenkt. Als beide leitend verbunden wurden, soll ein starker Strom entstanden und Aluminium an der Kohle ausgeschieden worden sein.

Eine galvanische Kette von zweifelhafter Brauchbarkeit, von Breton (2) empfohlen, soll Kupfer und Zink in Pulverform enthalten; beide fein vertheilte Metallmassen, je mit Sägespänen in concentrirten Lösungen von salzs. Kalk durchmengt, werden beim Gebrauche durch eine poröse Wand getrennt.

Selmi (3) hat eine galvanische Kette ersonnen, die zwar keine sehr starken, wohl aber lange Zeit, z. B. 14 Tage bis zu einem Monate, mit unveränderter Stärke anhaltende Ströme liefert und dabei sich durch geringe Unterhaltungskosten empfiehlt. Ein langer schmaler Kupferstreifen wird zu einer flachen Spirale gewunden, deren einzelne Windungen sich nicht berühren. Diese Spirale wird in horizontaler Lage im oberen Theile eines Becherglases von 1 Liter Inhalt mittelst Haken, die über den Rand des Gefäfses greifen, eingehängt. Unterhalb derselben, doch, wie es

(1) Cosmos VIII, 258; Pogg. Ann. XCVIII, 306. — (2) Compt. rend. XLII, 589; Arch. ph. nat. XXXII, 62. — (3) Cimento IV, 81; Arch. ph. nat. XXXIII, 342.

Galvanische Kette.

scheint, in einigem Abstande über dem Boden des Glases und ebenfalls in horizontaler Lage, ist eine Platte von nicht amalgamirtem Zink angebracht. Das Gefäfs enthält eine Auflösung von schwefels. Kali, womit es so weit angefüllt ist, dafs die Kupferspirale nur bis zu zwei Millimeter etwa in die Flüssigkeit eintaucht. Das während des Schlusses dieser Kette gebildete schwefels. Zink sinkt in Folge seines gröfseren spec. Gewichtes sogleich gröfstentheils unter und kann daher nur sehr langsam bis zur Spirale vordringen. In der Umgebung der letzteren häuft sich überdies Aetzkali an, dessen Menge genau hinreichend ist, um alles aufgelöste Zink als Zinkoxyd niederzuschlagen. An dem Kupfer kann daher kein metallisches Zink abgesetzt werden. Die Beständigkeit der Kette wird aufserdem noch durch den Umstand erhöht, dafs der an der Spirale sich abscheidende Wasserstoff unter dem Einflusse des Sauerstoffs der Luft zu Wasser oxydirt wird.

Von sehr ähnlicher Einrichtung ist eine Kette, welche G. Mathiot (1) während sechs Monaten täglich benutzt zu haben behauptet, ohne dafs er eine Kraftabnahme wahrnehmen konnte, ungeachtet während dieser ganzen Zeit keine Aenderung mit dem Apparate vorgenommen wurde, aufser dafs man einigemal das verdunstete Wasser wieder zusetzte. Bei dieser Kette, wie bei der vorhergehenden, liegen die beiden Metalle wagerecht übereinander. Anstatt der Kupferspirale nimmt aber Mathiot eine siebartig durchlöcherte Platte von platinirtem Silber. Der flüssige Leiter ist verdünnte Schwefelsäure; das Zink mufs daher amalgamirt sein. Um die Amalgamirung möglichst dauernd zu erhalten, ist ein Glasnapf von etwas geringerer Weite, als der Glasbecher, in etwa 1 Zoll Tiefe unter dem flüssigen Spiegel mittelst Glashaken aufgehängt. Dieser Napf ist mit Quecksilber gefüllt, und trägt zugleich das theilweise

(1) Sill. Am. J. [2] XXI, 43; Arch. ph. nat. XXXIII, 145.

Galvanische Kette.

in das Quecksilber eintauchende Zink. Nach den Erfahrungen des Verfassers bleibt an der Oberfläche der Flüssigkeit, also in der Umgebung der Silberplatte, die freie Säure so lange im Ueberschusse, bis alle darunter liegenden Schichten sich mit schwefels. Zink gesättigt haben. Nur darf das Gefäfs nicht geschüttelt werden.

Die Bunsen'sche Kohlenkette ist von V. Doat (1) dahin abgeändert worden, dafs er die Salpetersäure durch Jod in Jodkalium gelöst, die verdünnte Schwefelsäure aber durch eine Auflösung von Jodkalium ersetzte. Anstatt des oberflächlich amalgamirten Zinks wurden versuchsweise auch Amalgame von Zink, Cadmium, Natrium und Kalium, und auch reines Quecksilber angewendet. Die electromotorische Kraft der zuletzt genannten Combination überstieg nur wenig die Hälfte von derjenigen eines Daniell'schen Elementes. J. Regnauld (2) hat ähnlich zusammengesetzte Ketten geprüft, welche an der Stelle des Jodkaliums, Bromkalium und Chlorkalium enthielten, in der Umgebung der Kohle beziehungsweise mit Brom oder Chlor übersättigt.

Die electromotorischen Kräfte dieser verschiedenen, als constant bezeichneten Ketten nahmen, bei übrigens gleicher Anordnung, stufenweise zu, je nachdem sie Jod, Brom oder Chlor enthielten. Näheres über den Umfang ihrer Beständigkeit ist nicht mitgetheilt worden.

Ein Gemische von 100 Theilen Wasser mit 12 saurem chroms. Kali und 25 Schwefelsäurehydrat ist als Ersatzmittel für die Salpetersäure in der constanten Kette neuerdings von Wöhler (3) und von Buff (4) empfohlen worden; insbesondere für alle die Fälle, wo man genöthigt ist, in geschlossenen Räumen, in der Nähe feiner Instrumente, in Krankenzimmern zu arbeiten, oder endlich da, wo man ein und dieselbe Kette mit Strömen von nur

(1) Compt. rend. XLII, 855. 969; Instit. 1856, 165. 191; Arch. ph. nat. XXXII, 223. — (2) Compt. rend. XLIII, 47; Instit. 1856, 252. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 266. — (4) Ann. Ch. Pharm. CI, 14.

mäßsiger Stärke längere Zeit, z. B. einen ganzen Tag, oder selbst mehrere Tage hintereinander zu brauchen wünscht. Die electromotorische Kraft der Chromsäure-Kohlenkette verhält sich zu derjenigen der Salpetersäure-Kohlenkette wie 1,09 : 1; die Leitungswiderstände im Innern beider Ketten, auf gleiche Dimensionen bezogen, wie 2 : 1,5. Der Umfang der Beständigkeit der Chromsäurekette überschreitet den der Daniell'schen, erreicht aber nicht den der Bunsen'schen Kette. Für Ströme, welche pro Minute 20 bis 30 CC. Wasserstoff liefern können, ist eine gut zusammengesetzte Bunsen'sche Kette von gewöhnlicher Gröſse vollkommen beständig. Um gleich starke und gleich beständige Ströme mit der Chromsäurekette erhalten zu können, muſs man die Dimensionen derselben, d. h. den Flächeninhalt der eingetauchten Kohlencylinder verdoppeln.

Galvanische Kette.

Ein anderes Ersatzmittel für die Salpetersäure ist von G. E. Dering (1) angewendet worden. Es besteht in einer gesättigten Lösung von Kali- oder Natron-Salpeter in Salzsäure, welcher auch noch Schwefelsäure beigemischt werden kann. Anstatt des Platins verwendet Dering Kupferplatten, die einen sehr dünnen, übrigens sehr haltbaren und vollkommen ausreichenden Platinüberzug dadurch erhalten haben, daſs die zuvor gereinigten Platten in eine sehr schwach angesäuerte Lösung von Zweifach-Chlorplatin getaucht, wieder herausgenommen und in reinem Wasser abgewaschen wurden. Die so behandelten Kupferplatten zeigten alle Vorzüge der platinirten Silberplatten.

In der Absicht, den Gebrauch der Kohlenbatterie bequemer und weniger kostspielig zu machen, hat G. Osann (2) eine veränderte Anordnung in der Zusammenstellung der einzelnen Paare getroffen, wodurch die porösen Zellen wegfallen und an Salpetersäure sehr bedeutend erspart wird.

(1) Dingl. pol. J. CXLII, 332. — (2) Die Kohlenbatterie in verbesserter Form, Erlangen 1857; Dingl. pol. J. CXLI, 345.

Galvanische Kette.

Er erreicht diese Vortheile dadurch, dafs die Kohlencylinder nicht in Salpetersäure stehen, sondern dafs sie, mehrere zugleich, in passenden Abständen an einem Brette befestigt und nur mit der Säure getränkt, erst unmittelbar vor dem Schliefsen der Kette in ihre zugehörenden, amalgamirtes Zink und verdünnte Schwefelsäure enthaltenden Gefäfse eingetaucht werden. Die Wirksamkeit der so abgeänderten Säule fand Osann sehr befriedigend.

James L. und L. Wheeler (1) haben die bei der Bereitung von Steinkohlen-Leuchtgas in den Retorten sich absetzende Kohle zur Benutzung bei galvanischen Ketten anstatt der Bunsen'schen Kohle empfohlen.

Electromotorische Kraft.

In einer sehr ausgedehnten Abhandlung über das Mafs der electromotorischen Kräfte Volta'scher Ketten, sowie der in denselben auftretenden Polarisationseffecte, welche E. Becquerel (2) bekannt gemacht hat, ist eigentlich Neues, wenigstens für einen deutschen Leserkreis, nicht enthalten. Als Mefsinstrument benutzte er die electromagnetische Wage, genau nach der von dem Erfinder dieses Apparates, Becquerel d. ä., empfohlenen Weise (3). Nun haben aber schon damals gegen diese Art des Gebrauchs der electromagnetischen Wage Lenz und Jakobi (4) wohlbegründete Anstände geltend gemacht und einigermafsen genaue Messungen damit geradezu als unmöglich erklärt. Die von Becquerel mitgetheilten Zahlen haben daher vorläufig nur geringen Werth.

Polarisation.

E. du Bois-Reymond (5) hat die Beobachtung gemacht, dafs unter dem Einflusse des electrischen Stroms an der Grenzfläche zweier Electrolyte, ähnlich wie an der Grenze eines festen und flüssigen Leiters, Polarisation auf-

(1) Chem. Soc. Qu. J. IX, 198; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 948. — (2) Ann. ch. phys. [3] XLVIII, 200; im Ausz. Compt. rend. XLII, 1158; Instit. 1856, 217; Arch. ph. nat. XXXII, 224. — (3) Pogg. Ann. XLII, 307. — (4) Pogg. Ann. XLVII, 226. — (5) Berl. Acad. Ber. 1856, 395.

tritt. So z. B. läfst sich in der Uebergangsfläche des Stroms von verdünnter Schwefelsäure zu Kochsalzlösung eine bemerkbare, wenn auch, verglichen mit der ursprünglichen electromotorischen Kraft, äufserst geringe Gegenkraft nachweisen. Viel geringer noch, wiewohl hinsichtlich der Richtung der Wirkung analog, war die Wirkung von Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure im concentrirten und verdünnten Zustande, Ammoniak, gesättigter Salpeterlösung. Andere Flüssigkkeiten, wie concentrirte Lösung von Kalihydrat, Brunnenwasser, destillirtes Wasser, Hühnereiweifs, bei der Berührung mit Salzwasser, wurden im umgekehrten Sinn polarisirt, d. h. die secundäre electromotorische Kraft hatte bei diesen Flüssigkeiten gleiche Richtung mit der primären. Der Verfasser betrachtet als die wahrscheinliche Ursache dieser Erscheinungen, dafs in Folge des electrolytischen Processes zwischen zweien aufeinander einwirkenden Flüssigkeiten eine Schicht einer dritten entsteht. Z. B. zwischen verdünnter Schwefelsäure und Kochsalzlösung kann sich schwefels. Natron einschichten; da wo der Strom aus Salzwasser in Wasser übergeht, wird, wie man längst weifs, Aetznatron, da wo derselbe aus Wasser in Salzwasser eindringt, Salzsäure ausgeschieden.

In einem Nachtrage (1) zu dieser Untersuchung hat du Bois-Reymond die weitere Mittheilung gemacht, dafs poröse Stoffe, welche für sich zwar nur geringe Leitfähigkeit, aber immerhin doch einen merklichen Grad derselben besitzen, wie Löschpapier, Holz u. a. m., wenn sie mit Wasser durchtränkt die Verbindung zwischen zweien mit Salzlösung gefüllten Behältern herstellen, eine Polarisation erfahren, die von der an den Grenzen der Flüssigkeiten eintretenden unabhängig ist und mit der Länge des von der Electricität durchströmten Leiters zuzunehmen scheint. Der Verfasser nennt diese Polarisationserscheinung

(1) Berl. Acad. Ber. 1856, 450.

die *innere Polarisation*, im Gegensatze zur äufseren Polarisation der Electrolyte, welche an der Grenze derselben ihren Sitz hat.

Mafs electrischer Kräfte.

Weber und Kohlrausch (1) haben die Wirkung gemessen, welche eine gegebene Menge statischer oder gespannter Electricität, die z. B. auf der Oberfläche einer Kugel angehäuft wurde, auf die Magnetnadel oder auch electrolytisch ausübt, wenn dieselbe genöthigt wird, als Strom durch einen Leiter zu fliefsen. Wir behalten uns vor, auf diese wichtige Arbeit, sowie auf einige interessante, insbesondere auch für die Affinitätslehre bedeutsame Folgerungen, die daraus gezogen wurden, zurückzukommen.

Entgegengesetzte Ströme.

In den hinterlassenen Papieren Petrina's (2) fand sich die Beschreibung eines interessanten Versuches, durch welchen das von einigen Physikern (3) angenommene gleichzeitige Vorhandensein entgegengesetzter Ströme in derselben Drahtleitung widerlegt wurde. Der zu diesem Versuche benutzte Apparat bestand aus einer Art electrischem Luftthermometer, durch dessen Kugel, die die Form eines länglichen Ellipsoïds hatte, ein an beiden Enden luftdicht eingekittetes thermoelectrisches Element von 3 Zoll Länge und 12 Quadratlinien Querschnitt, bestehend aus Wismuth und Antimon, ging. Die Thermometerröhre, mit einer Scala versehen, führte mit ihrem unteren offenen Ende in ein Gefäfs mit gefärbter Flüssigkeit, wovon sich ein Theil auf einige Zoll Höhe in dem Rohr erhob. An den Enden des Thermoelementes waren dicke Kupferdrähte angebracht, die abwärts gebogen in kleine Quecksilbernäpfe reichten. Andere Kupferdrähte führten von hier aus zu den Polen eines Grove'schen Elementes. Je nach der Richtung des Stroms dieser Kette mufste nun die Berührungsstelle zwi-

(1) Abhandl. d. k. Gesellschaft der Wissensch. zu Leipzig, V, 221; im Ausz. Pogg. Ann. XCIX, 10; Ann. ch. phys. [3] XLIX, 115; Arch. ph. nat. XXXIV, 155. — (2) Pogg. Ann. XCVIII, 99; Cosmos 4. Juli 1856; Arch. ph. nat. XXXII, 228. — (3) Jahresber. f. 1855, 225.

Entgegengesetzte Ströme.

schen Antimon und Wismuth erwärmt oder abgekühlt werden, und dies mufste sich durch ein Sinken oder Steigen der flüssigen Säule im Thermometerrohr zu erkennen geben. Wirklich zeigten sich diese Veränderungen, jedoch überstieg die Wirkung der Erwärmung immer um ein sehr Bedeutendes diejenige der Abkühlung.

Nachdem diese Thatsache festgestellt war, verband Petrina zwei Punkte einer geschlossenen galvanischen Kette durch eine Brücke, in welche ein Galvanometer eingeschlossen wurde, und verrückte die Uebergangspunkte der Brücke zu der Hauptleitung so lange, bis die Nadel ihre Nulllage behauptete. Als hierauf anstatt des Galvanometers das Luftthermometer mit dem thermoelectrischen Paare eingeschaltet wurde, zeigte sich keine Erwärmung, was doch nothwendig hätte sein müssen, wenn wirklich zwei gleich starke und gleichzeitige Ströme durch die Kugel des Luftthermometers an einander vorübergegangen wären. Das Nichtvorhandensein dieser Ströme war somit erwiesen.

Einen anderen Beweis hat Matteucci (1) aus der Erfahrung gefolgert, dafs ein Froschschenkel unter gewissen Bedingungen durch einen durch seinen Nerven gehenden momentanen Strom zum heftigen Zucken gebracht oder auch gar nicht erregt wird, je nachdem der Strom sich in der Richtung der Verzweigungen des Nerven, oder in entgegengesetzter Richtung fortpflanzt. Zwei Punkte des Nerven wurden mit den beiden Enden einer flachen Inductionsspirale in Berührung gesetzt, und letztere dann durch zwei ähnliche Spiralen von beiden Seiten her in der Weise inducirt, dafs beide Inductionseffecte nach der gewöhnlichen Vorstellungsweise sich aufheben mufsten. Der Froschschenkel erlitt unter diesen Umständen keine Zuckung, dieselbe trat aber alsbald ein, wenn die eine oder andere der

(1) Cimento III, 494; Arch. ph. nat. XXXIII, 141.

Entgegengesetzte Ströme.

inducirenden Spiralen in geeigneter Weise verrückt, also das Gleichgewicht der Induction gestört wurde.

Der sicherste und untrüglichste Beweis gegen die Coëxistenz entgegengesetzter Ströme in demselben Drahte bleibt immer der Umstand, dafs sie principiell unmöglich sind, welcher den Thatsachen entsprechenden Vorstellungsweise von dem Wesen electrischer Ströme man immerhin huldigen mag. Denn die Idee der Möglichkeit solcher an einander vorübergehender Ströme auf ihren einfachsten Fall angewendet führt nothwendig zu dem Schlusse, dafs zwei galvanische Batterieen von gleicher Stärke einander entgegengesetzt, die eine den Strom der anderen ungehindert durchlassen, ungeachtet dabei gleiche electromotorische Kräfte, d. h. gleiche electrische Spannungen, gleiche drückende Kräfte einander gegenüberstehen und ungeachtet dabei kein Zink verbraucht wird.

Electrisches Gegensprechen.

Ueber die Beförderung gleichzeitiger Depeschen in derselben Drahtleitung und nach entgegengesetzten Richtungen haben sich ausgesprochen: W. Siemens (1), Edlund (2), Wartmann (3).

Verschiedenheiten in der Entladungsart der Leydener Batterie.

Riefs (4) hat darauf aufmerksam gemacht, dafs der Einflufs der Stromleiter auf den Entladungsstrom der Leydener Batterie als ein zweifacher aufgefafst werden müsse. Erstens verursache der Leiter je nach seiner Beschaffenheit eine Verzögerung im Fortschreiten des Stroms, d. h. er setze ihm einen Leitungswiderstand entgegen, ohne jedoch die Art des Fortschrittes zu ändern. Diese am erfolgreichsten untersuchte und auf einfache Gesetze zurückgeführte Wirkung der Leiter könne als die normale Wirkung betrachtet werden. Zweitens aber könne der Fall eintreten, dafs ein Leiter bei einer gewissen, durch die Dichtigkeit

(1) Pogg. Ann. XCVIII, 115. 183; XCIX, 310; C, 653. — (2) Dingl. pol. J. CXLII, 22; Pogg. Ann. XCVIII, 632; C, 470. — (3) Arch. ph. nat. XXXI, 193. — (4) Berl. Acad. Ber. 1856, 241; Pogg. Ann. XCVIII, 571; im Ausz. Arch. ph. nat. XXVIII, 338.

des zu leitenden Stromes bestimmten Beschaffenheit den Vorgang der Entladung verändere, dieselbe nämlich aus einer stetigen oder continuirlichen in eine stoſsweise oder discontinuirlich eintretende umwandle. Durch Vergleichung der in diesem Falle gemessenen Stromstärke mit dem Werthe, welchen letztere bei normaler Entladung hätte besitzen müssen, erhielt Rieſs das bemerkenswerthe Resultat, daſs diese Aenderung der Entladungsweise eine gänzliche Veränderung und bis jetzt unaufgeklärte Verwicklung der Leitungsgesetze nach sich zieht.

Verschiedenheiten in der Entladungsart der Leydener Batterie.

Die stoſsweise Entladung als Ursache der electrischen Lichterscheinungen in Luft und Wasser ist seit langer Zeit bekannt und häufig studirt worden. Indessen kann dieselbe, obwohl schwieriger, auch in festen Leitern eintreten. Die erwähnten äuſseren Erscheinungen sind keineswegs nothwendige Begleiter derselben, indem sie sich in den veränderten Leitungsgesetzen ausspricht, ehe noch das Auge von der veränderten Entladungsweise unterrichtet wird. So fand Rieſs, daſs ein in den Schlieſsungsbogen der Batterie eingeschalteter Platindraht, auch ohne bis zum Glühen erhitzt zu werden, für solche Entladungen, durch welche er erschüttert wurde oder eine Einbiegung erhielt, aufhörte, den gewöhnlichen Leitungsgesetzen zu gehorchen.

Als die Entladung einer immer gleich starken electrischen Anhäufung zwischen Platindrähten von 1 Linie Dicke vor sich ging, deren ebene Endflächen in nur ¼ Linie Entfernung in Salzlösungen einander gegenübergestellt waren, ergab sich bei Anwendung von Lösungen von successiv geringerem Salzgehalte eine mehr und mehr auffallende Verzögerung des Stromes, so lange derselbe sich continuirlich erhielt. Bei einem gewissen Grade des verminderten Leitungsvermögens der Flüssigkeit änderte sich aber die Entladungsart, der Uebergang fand unter Lichterscheinung statt, und zugleich zeigte sich wieder eine Verstärkung des Stromes, die in salzfreiem Wasser ihr Maximum erreichte. Nach dem Eintritte des Funkens zwischen den Drähten

Verschiedenheiten in der Entladungsart der Leydener Batterie.

mufsten diese jedesmal herausgenommen, getrocknet und mit Sandpapier abgerieben werden. Unterliefs man diese Reinigung, so erschien bei Wiederholung des Versuchs gewöhnlich ein verzögerter Strom und nach öfteren Wiederholungen blieb der Funke unfehlbar aus. Riefs erklärt dieses Verhalten aus einer allmälig eintretenden vollständigeren Benetzung der eingetauchten Platindrähte und einem dadurch vermittelten leichteren Eintritte der Electricität in die Flüssigkeit. Vollständiger und dauernder als durch das Abreiben mit Sandpapier konnte der anfängliche Oberflächenzustand der Drähte durch Bestreichen mit Olivenöl, oder besser mit Schweineschmalz, erhalten werden. Zwischen den so behandelten Oberflächen zeigte sich der Funken noch in einer Salzlösung von 9,4 Procent Kochsalzgehalt.

In der Luft kommt die stofsweise Entladung um so leichter zu Stande, je mehr sie verdünnt worden ist; das sogenannte Leitungsvermögen des partiellen Vacuums beruht nur auf der in Folge der Verdünnung erleichterten discontinuirlichen Entladung. Es lassen sich in Luft mehrere Arten der stofsweisen Entladung unterscheiden, nämlich die Funken-, die Büschel- und Glimmentladung, je nach deren Eintritt der Abflufs ein und derselben Electricitätsmenge stufenweise mehr und mehr verzögert wird. Wenn ein Schliefsungsbogen durch einen Luftraum von gewöhnlicher Dichte unterbrochen ist, den die angewandte electrische Ladung unter Funkenerscheinung durchbricht, so geht die Entladung fast eben so schnell vor sich, wie bei metallischer Schliefsung. Bei allmälicher Verdünnung der Luftmasse sollte man eine Abkürzung der Entladungszeit erwarten; es findet aber gerade das Umgekehrte statt, sobald die Verdünnung zugleich bewirkt, dafs die Funkenentladung in eine andere, den Strom mehr verzögernde Entladungsart übergeht. Nahm man z. B. als Uebergangsstellen für den Entladungsstrom zwei Messingkugeln von 4½ Linien Durchmesser, die 5 Linien von ein-

ander entfernt in einem Glascylinder von 3¾ Zoll Höhe und 1⅓ Zoll Weite einander gegenüber standen, so wurde die Entladung einer gegebenen electrischen Anhäufung bei abnehmender Luftdichte anfangs zwar wenig, bei starker Verdünnung aber sehr merklich verzögert. Zur oberen Electrode wurde hierauf ein Platindraht von ⅓ Millimeter Dicke genommen, der durch die Deckplatte des Glascylinders hindurch ging und in der Fläche der Platte endigte, so dafs nur ein Querschnitt des Drahts mit der Luft im Cylinder in Berührung kam. Eine gleiche Electrode wurde an einer Glasscheibe von 1 Zoll Durchmesser angebracht, die auf einem Metallstiel im unteren Theile des Cylinders befestigt war. Beide kleine Platinflächen wurden auf 5 Linien Entfernung von einander gestellt und Batterieladungen von gleicher Stärke wie vorher zwischen beiden entladen. Unter diesen Umständen konnte eine Verwandlung der Funkenentladung in die glimmende bei keinem Verdünnungsgrade vor sich gehen (1); die Folge war, dafs die Entladungszeit bei zunehmender Verdünnung sich abkürzte.

Verschiedenheiten in der Entladungsart der Leydener Batterie.

Als in demselben Glascylinder, welcher zu den vorhergehenden Versuchen gedient hatte, die Electroden durch einen Platindraht von 2 Zoll Länge und 0,119 Linien Dicke verbunden worden waren, hatte die Dichtigkeit der Luft zwischen den Grenzen von 28 Zoll bis zu 1 Linie Spannung derselben keinen merklichen Einflufs auf die Art der Entladung. Es konnte folglich keine in Betracht kommende Electricitätsmenge durch die Luft des Cylinders gegangen sein. Als aber ein Platindraht von nur 0,042 Linien Dicke zur Herstellung der Verbindung gewählt wurde, ging für den Fall starker Ladungen und sehr geringer Dichtigkeit der eingeschlossenen Luft ein grofser Theil der Electricität in discontinuirlicher Entladung durch den verdünnten Luftraum und bewirkte eine ent-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1855, 258.

sprechende Abkürzung der Entladungszeit. Dieser Versuch erklärt die von Harris gemachte Erfahrung, dafs es einer viel gröfseren Ladung der Batterie bedarf, um einen Draht in dünner, als in dichter Luft zum Glühen und Schmelzen zu bringen. Als eine starke electrische Ladung durch den Draht von 0,042 Linien Dicke in dünner Luft geführt wurde, erschien der Glascylinder mit Licht erfüllt, und der Draht blieb bis auf eine schwache Einbiegung unversehrt. Als dann derselbe Versuch bei vollem Luftdrucke wiederholt wurde, kam der Draht ins Hellglühen und zerrifs in mehrere Stücke.

Leitungsfähigkeit.

Ueber den electrischen Leitungswiderstand der Metalldrähte hat Mousson eine sehr ausgedehnte und mit grofsem Fleifse ausgeführte Arbeit bekannt gemacht (1). Den experimentellen Theil seiner Untersuchungen beschränkte er vorläufig auf zwei Metalle, Eisen und Kupfer, indem er hauptsächlich den Zweck im Auge gehabt zu haben scheint, die Methoden zu prüfen, so wie die verschiedenen Einflüsse, welche den Leitungswiderstand eines Körpers zu modificiren vermögen, genauer zu studiren, als es von früheren Beobachtern in der Regel geschehen war. Das von ihm gewählte Versuchsverfahren bestand darin, die beiden Pole der galvanischen Kette, die als Electromotor diente, durch zwei Leitungsdrähte von genau gleichem Leitungswiderstande zu verbinden. Beide Drähte waren wieder unter einander durch eine leitende Brücke verbunden, deren Ausgangspunkte so bestimmt worden waren, dafs die beiden Drahtabtheilungen vor der Brücke, und folglich auch die beiden hinteren Abtheilungen, je gleichen Widerstand zeigten. Es ist unter diesen Umständen einleuchtend, dafs die Nadel eines im Uebergangsdrahte (in der Brücke) eingeschalteten Galvanometers ihre Nulllage behaupten mufste. In der

(1) Ueber die Veränderungen des galvanischen Leitungswiderstandes der Metalldrähte; im Ausz. Arch. ph. nat. XXXI, 111.

einen der vorderen Drahtabtheilungen befand sich ein Stromregulator, in die andere wurde der zu prüfende Draht eingeschlossen, und das hierdurch gestörte Gleichgewicht durch passende Drehung des Regulators wiederhergestellt. Dieses Verfahren, bei welchem der Einfluſs zufälliger Aenderungen der Stromstärke vollständig eliminirt ist, und das überdieſs kein zu genauen Messungen bestimmtes, sondern nur ein empfindliches Galvanometer beansprucht, scheint allerdings sehr geeignet, um Vergleichungen von äuſserster Schärfe zu erzielen. Mousson fand mit Hülfe desselben, daſs schon durch das Ausspannen eines Drahtes sein Leitungswiderstand verändert und zwar vermehrt werde. So lange die Dehnung die Grenze der Elasticität nicht überstieg, war die Zunahme des Widerstandes derjenigen der Länge proportional. Erschütterung des geprüften Drahtes hatte keinen Einfluſs auf seinen Leitungswiderstand; dagegen glaubt Mousson gefunden zu haben, daſs derselbe bei gezogenen Drähten von ungleicher Dicke, aber übrigens ganz gleicher Beschaffenheit, ihren Querschnitten nicht genau umgekehrt proportional war; und zwar zeigten Eisendrähte eine etwas gröſsere, Kupferdrähte eine etwas geringere Widerstandsvermehrung als die diesem Verhältnisse entsprechende. Das Aufrollen oder Abwickeln eines Drahtes, das Härten durch Hämmern, oder durch den Drahtzug, oder durch Abschrecken in kaltem Wasser nach vorhergegangenem Glühen, das Ausglühen selbst sind Operationen, durch welche stets mehr oder weniger groſse Aenderungen im Leitungswiderstande herbeigeführt werden. Diese Aenderungen gehen jedoch bei verschiedenen Metallen nicht immer in gleichem Sinne; so fand Mousson, daſs durch das Abschrecken der Widerstand des Stahldrahts vergröſsert, der des Kupferdrahts hingegen vermindert wurde.

Erwärmung bewirkte eine stetige Zunahme des Leitungswiderstandes, in der Art, daſs der Widerstandsquotient

Leitungsfähigkeit.

mit der Temperaturhöhe ebenfalls gröfser wurde (1). Diese Regel gilt für die stärksten Hitzegrade, welchen der Verfasser seine Drähte auszusetzen vermochte.

W. Thomson (2), der die verschiedenen Einflüsse, von welchen der Leitungswiderstand abhängig ist, ebenfalls zu einem Gegenstande seiner Studien gemacht hat, glaubt gefunden zu haben, dafs der Leitungswiderstand des Eisens durch eine Magnetisirung im Sinne der Längenrichtung vergröfsert werde. Auch soll magnetisches Eisen winkelrecht gegen seine Magnetaxe besser leiten, als parallel mit dieser Linie.

Nach einer Messung der Leitungsfähigkeit des Aluminiumdrahts, welche Poggendorff (3) ausgeführt hat, ist dieselbe = 51,30, wenn man die des Kupfers = 100 setzt. Das zu diesem Versuche gebrauchte Aluminium war aus Paris bezogen und nicht ganz rein. Es enthielt in 100 Theilen : 88,35 Aluminium, 6,38 Kupfer, 2,40 Eisen, 2,87 Silicium und eine Spur Blei.

Vor längerer Zeit hatte Kirchhoff (4) die Verbreitungsweise eines constanten electrischen Stroms in einer dünnen Metallscheibe mit Hülfe des Ohm'schen Gesetzes und unter der Voraussetzung, dafs der electrische Zustand der Scheibe ein stationärer geworden war, für den Fall berechnet, dafs die Scheibe eine Kreisfläche sei und dafs die Electricität durch einen Draht in sie hinein, durch einen zweiten aus ihr heraustrete. Das Resultat wurde besonders einfach, wenn der Ein- und der Austrittspunkt in der Peripherie der Scheibe angenommen worden waren. Nur für diesen besonderen Fall hatte Kirchhoff damals sein Rechnungsresultat durch Versuche geprüft und eine hinreichende Bestätigung für seine Theorie gefunden.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 289. — (2) Phil. Mag. [4] XII, 397; Arch. ph. nat. XXXIV, 154. — (3) Pogg. Ann. XCVII, 643. — (4) Pogg. Ann. LXIV, 497.

Leitungsfähigkeit.

Zu den erwähnten Versuchen benutzte er eine kreisförmige Scheibe von dünnem Kupferblech, von 1 Fuſs Durchmesser. An zwei Punkten ihres Randes, die ⅚ Fuſs von einander abstanden, waren zwei dünne Kupferdrähte angelöthet, die mit den Polen einer Hydrokette in Verbindung gesetzt wurden. Setzte man auf die Scheibe die Enden zweier anderen Drähte, welche die Ausläufer eines Multiplicators bildeten, so muſste die Magnetnadel des letzteren eine Ablenkung erleiden, wenn die gewählten Berührungspunkte der Scheibe eine ungleiche Spannung hatten; es konnte keine Ablenkung eintreten, wenn die berührten Punkte in ein und derselben Curve gleicher Spannung lagen. Lieſs man demnach das eine Drahtende feststehen und suchte durch Bewegung des andern solche Punkte auf, bei deren Berührung die Nadel keine Ablenkung erfuhr, so konnte durch Feststellung einer hinlänglichen Anzahl derselben die Lage der betreffenden Curve gleicher Spannung bestimmt werden. In ähnlicher Weise lieſsen sich andere Curven gleicher Spannung ermitteln, und überhaupt eine beliebige Anzahl, um danach die Art der electrischen Vertheilung beurtheilen zu können. Aus der Kenntniſs dieser Curven ergaben sich unmittelbar die Richtungslinien der electrischen Strömung, welche sich aus dem einen der angelötheten Drähte in der Scheibe ausbreiteten und in dem andern sich wieder vereinigten, da diese Richtungslinien die Curven gleicher Spannung überall rechtwinkelig durchschneiden muſsten.

Das beschriebene Versuchsverfahren ist im vorigen Jahre unter Kirchhoff's Leitung von G. Quincke (1) angewendet worden, um die Ausbreitung der strömenden Electricität in einer quadratischen Bleiplatte zu beobachten, wenn die Electricität in zwei Punkten einer Diagonale ein- und ausgeführt wird.

(1) Pogg. Ann. XCVII, 382; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] XLVII, 203.

Leitungsfähigkeit.

Die Abstände, welche an bestimmt gewählten Stellen einer Scheibe und bei einem gegebenen Strome gleichen Spannungsunterschieden entsprechen, verändern sich von einer Scheibe zur andern, je nach ihren Dicken und dem Leitungswiderstande des Stoffs, aus dem sie gebildet werden. Quincke benützte diesen aus dem Ohm'schen Gesetze hervorgehenden Satz, um das Verhältnifs des Leitungsvermögens zweier Metalle zu messen. Er liefs zu diesem Zwecke eine dünne kreisförmige Scheibe von 11 Zoll Durchmesser in der Art ausführen, dafs zwei halbkreisförmige Flächen, die eine aus Kupfer, die andere aus Blei gebildet, in ihrem Durchmesser an einander gelöthet wurden. Ein- und Ausgangspunkt des Stroms befanden sich in der Bleihälfte an zwei Punkten ihrer Peripherie. Die Lagen der Linien gleicher Spannungen, deren Richtungen sich jetzt, beim Uebergange des Stroms aus einem Metalle in das andere, plötzlich veränderten, wurden mit möglichster Sorge bestimmt, und daraus mit Rücksicht auf die bekannten, nicht genau gleichen Dicken beider Scheibenhälften das gesuchte Verhältnifs durch Rechnung abgeleitet. Die Leitungsfähigkeiten von gewalztem Kupfer und Blei verhalten sich hiernach wie 100 : 12,47.

Electrolytische Wanderung.

Ueber die Wanderung der Bestandtheile der Electrolyte ist eine neue Arbeit von Hittorf (1) bekannt geworden. Das wichtigste Ergebnifs seiner früheren Untersuchung (2) war das von ihm aufgefundene Erfahrungsgesetz, dafs bei der Electrolyse einer Salzlösung die Menge der übergeführten Bestandtheile dem Gesammtbetrage der electrischen Zersetzung proportional, von der Stromstärke aber unabhängig sei. Seine neuen, mit Hülfe verbesserter Apparate ausgeführten und auf eine gröfsere Anzahl von Salzen ausgedehnter Electrolysen dienten zur allgemeineren Bestätigung dieses Gesetzes. Dem Ausdrucke desselben wenn auch nicht geradezu widersprechend, gleichwohl aber schwer

(1) Pogg. Ann. XCVIII, 1. — (2) Jahresber. f. 1853, 279.

Electrolytische Wanderung.

damit vereinbar, war die von Hittorf in seiner früheren Abhandlung niedergelegte Beobachtung, dafs bei Silber- und Kupferlösungen die Ueberführungsmengen für gleiche zersetzende Kräfte mit der Concentration sich wechselnd zeigten; und diese Bedenken wurden dadurch nicht gehoben, dafs der Verfasser nunmehr auch solche Electrolyte gefunden hat, insbesondere Verbindungen des Kaliums und Ammoniums, deren Ueberführungsmengen sich als unabhängig von der Concentration ergaben. Vielleicht beruht das abweichende Resultat der früheren Versuche auf einer Mangelhaftigkeit seines damaligen Mefsverfahrens, oder darauf, dafs auf Vermeidung des Auftretens von freier Säure am positiven Pole nicht Rücksicht genug genommen worden war. Dahin deuten wenigstens die Ergebnisse einer verwandten, sehr werthvollen Untersuchung von Wiedemann (1). Um die electrolytische Wanderung unabhängig von dem wesentlich verschiedenen Phänomene der galvanischen Endosmose (2) beobachten zu können, benutzte Wiedemann zwei neben einander auf einem Brette aufgestellte Gläser, beide mit gleichartiger Zersetzungsflüssigkeit gefüllt. Durch eingetauchte Platindrähte, an welchen Platten aus Platin oder einem anderen Metalle befestigt werden konnten, stand die Flüssigkeit des einen Glases in Verbindung mit dem positiven Pole, die des andern mit dem negativen Pole einer galvanischen Kette. Ein doppelschenkeliges Glasrohr, heberförmig in beide Gläser tauchend, unterhielt die Communication zwischen beiden Abtheilungen der Flüssigkeit. Um es zu diesem Zwecke anfüllen zu können, diente eine in der Mitte der Biegung angebrachte, mittelst eines Hahns verschliefsbare Oeffnung. Das Füllen geschah dann durch Saugen. Eine zweckmäfsig angeordnete Biegung dieses Heberrohrs hinderte während der Dauer der Electrolyse die Vermischung der Flüssigkeiten. Nach Beendi-

(1) Pogg. Ann. XCIX, 177; Arch. ph. nat. XXXIII, 177. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 266.

Electro-lytische Wanderung.

gung eines Versuchs wurde jedesmal der Hahn geöffnet und dadurch der Inhalt des Hebers genöthigt, zur Hälfte in das eine Gefäfs, zur Hälfte in das andere zurückzufallen. Die in den beiden Gläsern enthaltenen Lösungen wurden dann jede besonders analysirt. Die Menge der circulirenden Electricität wurde mit derselben Vorsicht, die auch Hittorf angewendet hatte, durch eine besondere voltametrische Vorrichtung gemessen. Wiedemann untersuchte zuerst solche Lösungen, die durch den Strom wohl eine Aenderung der Concentration erfahren, aber nicht chemisch verändert werden konnten, nämlich : verdünnte Schwefelsäure, Salpetersäure, Kali- und Natronlösung. Bei allen war die Menge der übergeführten Bestandtheile proportional der circulirenden Electricitätsmenge, und unabhängig vom Concentrationsgrade. Der Bruch, welcher das Verhältnifs der Ueberführung zum Aequivalente der bewegten Electricität ausdrückte, war aber bei den verschiedenen Lösungen ebenfalls verschieden. Derselbe betrug für Schwefelsäure 18,04 Procent, für Salpetersäure 14,5 Procent, für Aetzkali 23 Procent und für Aetznatron 15,7 Procent.

Ganz ähnliche Beziehungen, wie bei den Säuren und Alkalien, wurden dann bei Kupfer- und Silberlösungen und anderen Salzlösungen beobachtet. Dabei zeigte sich aber die bemerkenswerthe Thatsache, dafs das Aequivalent des wandernden Metalles alsbald sank, wenn an dem positiven Pole Säure frei werden konnte. Das Aequivalent des in Kupfervitriollösung übergeführten Kupfers betrug z. B. nur 18,3 Procent, wenn beide Electroden Platinbleche waren, erhob sich aber bis zu 36 Procent, wenn als positiver Pol ein grofses (1) Kupferblech eingetaucht worden war. In

(1) Wiedemann legt ein ganz besonderes Gewicht auf die Nothwendigkeit, bei den Electrolysen der Kupfer- und Silbersalze das als positiver Pol dienende, dem Metall in der Lösung gleichartige Blech möglichst grofs zu nehmen, um sicher zu sein, dafs bei recht geringer Dichtigkeit des Stroms genau die der am negativen Pol abgeschiedenen Menge Metall gleiche Menge am positiven Pol gelöst werde.

der That liegen die von Hittorf gefundenen veränderlichen Zahlen zwischen diesen Grenzen. In der salpeters. Silberlösung, wenn sie neutral gehalten wurde, betrug die Menge des übergeführten Silbers 53,5 Procent, bei Anwendung von Platinelectroden aber nur 23,6 Procent.

Electrolytische Wanderung.

Man erkennt aus den mitgetheilten Zahlen, daſs, ganz entgegen der früheren, durch Daniell und Miller verbreiteten Ansicht, gerade die schweren Metalle das stärkste Wanderungsvermögen zu besitzen scheinen. Im Zusammenhange damit steht eine andere interessante Beobachtung, welche Wiedemann mitgetheilt hat. Er fand nämlich, daſs das Auftreten von freier Säure in der Lösung eines Metallsalzes (unter dem Einflusse der positiven Platinelectrode) sich nicht auf die Umgebung des positiven Pols beschränkte, sondern auch am negativen Pole wahrnehmbar wurde. Uns scheint hieraus unwiderlegbar hervorzugehen, daſs der Metallniederschlag am negativen Pole *theilweise* ein secundärer Proceſs war, d. h. daſs demselben eine Abscheidung von Wasserstoff vorausging.

Galvanische Endosmose.

Wenn der dem Einflusse des Stroms unterworfene Electrolyt in zwei durch eine poröse Scheidewand getrennte Zellen vertheilt wird, so zeigt sich die electrolytische Wanderung begleitet von der galvanischen Endosmose, d. h. von einer mechanischen Fortschiebung der unzersetzten flüssigen Masse, in der Richtung vom positiven zum negativen Pole. Mit Rücksicht auf die bezüglich des ersten dieser Effecte gemachten Erfahrungen hat Wiedemann auch dem zweiten von Neuem seine Aufmerksamkeit gewidmet und dabei insbesondere noch die Frage ins Auge gefaſst, ob nicht auch die gut leitenden Säuren, Schwefelsäure und Salpetersäure, bei welchen er früher (1) die galvanische Endosmose nicht wahrnehmen konnte, gleichwohl bis zu einem gewissen Grade, unabhängig von dem electrolytischen Processe, übergeführt werden können. Die Resultate

(1) Jahresber. f. 1852, 267.

Galvanische Endosmose. dieses zweiten Theils seiner Untersuchung hat Wiedemann selbst in folgender Weise formulirt.

1) Wenn eine Salzlösung in der Art electrolysirt wird, dafs die Pole in zwei getrennten Behältern stehen, die nur durch eine poröse Thonwand communiciren, so bleibt die vom positiven zum negativen Pole transportirte Menge der Basis für verschiedene Concentrationen innerhalb gewisser Grenzen nahe dieselbe.

2) Die transportirte Menge ist bei Anwendung der Thonwand gröfser, als die ohne Anwendung der Thonwand hinübergeführte. Bei der Schwefelsäure und Salpetersäure, bei welchen ohne Thonwand ein Transport der Säure vom negativen zum positiven Pol erfolgt, wird dagegen diese Menge kleiner.

3) Aufser der Basis wird bei Anwendung einer Thonwand noch Flüssigkeit zum negativen Pole übergeführt und das Volumen der Lösung nimmt daselbst zu. Dieser Transport zeigt sich nicht nur bei den Salzlösungen, sondern auch bei den bestleitenden Lösungen, z. B. bei Schwefelsäure und Salpetersäure.

4) Nimmt man an, die Zunahme des Volumens der Lösung am negativen Pol sei durch einfache Ueberführung der unzersetzten Lösung bedingt, so zeigt sich, dafs bei verschiedenen Concentrationen die so transportirten Mengen der Lösung nahezu ihrem Salzgehalte umgekehrt proportional sind, also *annähernd gleiche Quantitäten Salz* enthalten.

5) Subtrahirt man diese Quantitäten von den durch den Strom mit Anwendung der Thonwand zum negativen Pol geführten Mengen Salz, so bleiben die Mengen zurück, welche *ohne* Anwendung der Thonwand gleichfalls transportirt würden.

6) Mit wachsender Verdünnung nimmt bei Anwendung der Thonwand die Gesammtmenge des transportirten Salzes und die Menge des in der unveränderten Lösung transportirten Salzes allmälig ein wenig zu (bei salpeters. Silber- und Kupferoxyd).

Galvanische Endosmose.

Der Verfasser glaubt, daſs man die beiden untersuchten Wirkungen nicht als ganz unabhängig von einander betrachten dürfe. Jedenfalls sehe man bei der Electrolyse der Salze ohne Thonwand gleichfalls eine Zunahme des Gehaltes der Lösung am negativen Pol an Basis nach der Electrolyse, genau wie sie durch den Transport der Lösung selbst unter Benutzung der Thonwand nur noch stärker erfolge. Auf die weitere Entwickelung seiner theoretischen Anschauungen werden wir zurückkommen.

Van Breda und Logeman (1) haben die Resultate der früheren hierher gehörigen Versuche Wiedemann's einer experimentellen Prüfung unterworfen und dieselben vollkommen bestätigt gefunden. Auch ist es ihnen gelungen, unter Anwendung sehr starker Ströme die galvanische Endosmose der verdünnten Schwefelsäure nachzuweisen. Die von Wiedemann gegebene Erklärung des Phänomens, wonach dasselbe einer vom positiven Pole ausgehenden mechanischen Wirkung, gleichsam einem Druck nach bestimmter Richtung zugeschrieben werden muſs, halten sie dagegen nicht für gerechtfertigt. Sie sind der Meinung, eine solche Wirkung müsse sich in der Flüssigkeit in irgend einer Weise durch eine Störung des natürlichen Gleichgewichts zu erkennen geben. Aber alle ihre Bemühungen, einen derartigen Einfluſs *ohne* Mitwirkung einer porösen Scheidewand wahrzunehmen, blieben absolut negativ.

Von einer Arbeit von Magnus (2) über die den Vorgang der Electrolyse begleitenden Bewegungen ist bis jetzt nur der Inhalt angezeigt.

Electrolyse.

Kohlrausch (3) hat vergleichende Messungen ausgeführt über die Stärke der Einwirkung, welche der elec-

(1) Arch. ph. nat. XXXIII, 5; Pogg. Ann. C, 149. — (2) Berl. Acad. Ber. 1856, 158; Chem. Centr. 1856, 338; J. pr. Chem. LXVIII, 54; Phil. Mag. [4] XII, 157; Arch. ph. nat. XXXII, 327. — (3) Pogg. Ann. XCVII, 397. 559.

Electrolyse. trische Strom auf die Magnetnadel ausübt, je nachdem derselbe genöthigt wird, seinen Weg durch einen metallischen Leiter oder durch einen Electrolyten zu nehmen. Veranlafst zu dieser Untersuchung wurde er durch die Ansicht, welche er in seiner Abhandlung näher zu motiviren suchte, dafs durch den flüssigen Leiter möglicher Weise noch einmal so viel Electricität gehen könne, als durch die denselben Strom weiter leitenden Metalldrähte. Sein Apparat bestand aus einem parallelepipedischen Kasten von Holz von nahe $^1/_3$ Meter Länge, der mit verdünnter Schwefelsäure oder Kupfervitriollösung gefüllt wurde, und an dessen Enden die eingesenkten kupfernen Polplatten den Querschnitt des Kastens gerade ausfüllten. Die von den Polplatten ausgehenden Drähte waren eine Strecke weit genau wagerecht und, gleich wie die Längenrichtung des Kastens, gleichlaufend mit dem magnetischen Meridian gerichtet. Schliefslich führten ihre Enden zu den Polen der ziemlich weit entlegenen galvanischen Kette. Genau über der Mitte der Flüssigkeit hing an einem langen Coconfaden von der Decke des Zimmers herab ein cylindrischer, mit Spiegel versehener Magnet, und 3 Meter von ihm über dem langen Drahte ein zweiter eben solcher, beide sehr nahe in gleicher Höhe über der Linie des wagerecht gespannten Drahtes. Die durch einen electrischen Strom bewirkten Ablenkungen dieser Magnetnadeln wurden auf die bekannte Weise mit Fernrohr und Scala gemessen, und hieraus die Stromintensitäten, bezogen auf gleichen Abstand, berechnet. Die Stromstärke des Electrolyten ergab sich um ein Weniges, nämlich um 1,13 Procent geringer, als die des Drahtes. Kohlrausch zog indessen hieraus die Folgerung: dafs die Stromintensität innerhalb des Electrolyten genau dieselbe ist, wie im metallischen Theile des Schliefsungsbogens; ein Schlufs, dem wohl Jedermann unbedenklich beipflichten wird.

Es ist vielleicht nicht ohne Interesse, bei dieser Gelegenheit hervorzuheben, dafs die absolute Gleichheit der

Electrolyse.

Stärke des durch einen aus flüssigen und festen Leitern zusammengesetzten Schliefsungsbogens wandernden Stroms in einem jeden seiner Querschnitte auch noch nach einem andern, wenn nicht überzeugenderen doch sicher einfacheren und anschaulicheren Verfahren, welches Referent in seinen Vorlesungen anwendet, dargethan werden kann.

Ein Glascylinder, fast 4 Centimeter weit und 4 Decimeter hoch, ist am Boden durchbohrt. Durch diese Oeffnung dringt, mittelst eines Korks wasserdicht eingesetzt, ein Kupferdraht, der im Innern zu einer Kupferscheibe führt, die den ganzen Boden des Cylinders bedeckt. Leitend verbunden mit dieser Scheibe erhebt sich in der Axe des Cylinders ein Kupferdraht, der, um ihn zu isoliren, seiner ganzen Länge nach, bis über das Gefäfs hinaus, von einem Glasrohr umschlossen ist. Letzteres trägt nahe dem oberen Rande des Cylinders eine zweite Kupferscheibe, der unteren gleich an Gröfse. Ein daran befestigter Kupferdraht erhebt sich dicht neben dem centralen Drahte, letzteren dann auf eine weite Strecke hin begleitend. Der Glascylinder wird mit einem Electrolyten, z. B. mit einer Lösung von Kupfervitriol, bis oben angefüllt, und in der Mitte seiner Höhe in mäfsigem Abstande davon eine kleine wagerechte Magnetnadel so aufgehängt, dafs ihre magnetische Axe, verlängert gedacht, die Mitte des Cylinders durchschneidet. Läfst man hierauf einen electrischen Strom durch den centralen Draht eindringen und durch die obere Kupferscheibe und ihren Draht sich wieder entfernen; oder auch gibt man dem Strom die umgekehrte Richtung, so bleibt die Nadel unbeweglich. Läfst man aber den eingedrungenen Strom durch den Boden des Cylinders wieder austreten, so wird die Nadel abgelenkt, und zwar nach gleicher Richtung, mochte nun der Strom zuvor durch den centralen Draht oder durch die Flüssigkeit gegangen sein.

Eisenchlorid und Eisenoxyd in ihren Auflösungen, obschon sie unter der Einwirkung des electrischen Stroms

Electrolyse. Zersetzung erfahren können, sollen nach einer von Buff (1) vertheidigten Annahme gleichwohl nicht im eigentlichen Sinne des Wortes Electrolyte sein, d. h. sie sollen auf electrischem Wege nicht unmittelbar in Eisen und Chlor, oder in Eisen und Sauerstoff zerlegt werden können. Es sind für diese Ansicht hauptsächlich die folgenden Gründe geltend gemacht worden. Die wässerigen Lösungen des Eisenchlorürs und Eisenchlorids, auch wenn sie so neutral wie möglich sind, verhalten sich gegen den electrischen Strom wie salzsäurehaltige Gemische; d. h. es wird nicht nur Eisen und Chlor, sondern auch Wasserstoff und Chlor daraus abgeschieden, ganz so, wie beim Vorhandensein freier Salzsäure. Es ist ferner gewifs, dafs der electrolytische Wasserstoff an seiner Entbindungsstelle reducirend auf das mit Chlor verbundene Eisen einwirkt, und dafs aus diesem Grunde in concentrirten Lösungen ein Theil des durch den Strom wirklich ausgeschiedenen Wasserstoffes in Gasform gar nicht zum Vorschein kommt.

In concentrirten sauren Lösungen des Eisenchlorids erscheint am positiven Pole Chlor und wenig Sauerstoff, am negativen weder Wasserstoffgas noch Eisen. Dabei wird aber das Chlorid nach und nach in Chlorür verwandelt. Dieselbe Umwandlung oder Reduction zeigt sich auch in neutralen und selbst in basischen Lösungen des Eisenchlorids. Zugleich aber bemerkt man am negativen Pole Wasserstoffgas in geringer Menge und etwas Eisen. Die Menge des letzteren übersteigt in Lösungen, die noch frei von Chlorür waren, gewöhnlich nicht $\frac{1}{10}$ vom Aequivalente der circulirenden Electricität. Für gleiche Quantitäten bewegter Electricität beträgt sie bei Strömen von mäfsiger Stärke merklich mehr, als bei starken Strömen. Mischt man Eisenchlorür zu der Lösung, so vermehrt sich alsbald der Eisenniederschlag am negativen Pole.

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 21; Arch. ph. nat. XXIX, 118.

Electrolyse.

Die Reduction des Eisenchlorids in Chlorür unter Mitwirkung des Stroms wird durch starke Concentration der Lösungen begünstigt und bleibt bei zunehmender Verdünnung endlich ganz aus. Ist diese Grenze eingetreten, so wird in einer chlorürfreien Chloridlösung kein metallisches Eisen ausgefällt und die Menge des entwickelten Wasserstoffgases entspricht genau der Stromstärke.

In solchen verdünnten Lösungen des reinen oder basischen Eisenchlorids erscheint am negativen Pole neben Wasserstoffgas auch Eisenoxydhydrat von rein rother Farbe, nicht als directes Resultat einer Electrolyse, sondern weil das Lösungsmittel, die Salzsäure, allmälig nach dem anderen Pole hingezogen wird. Wären Eisenoxyd und Eisenchlorid Electrolyte in dem Sinne, dafs das eine in Oxydul und Sauerstoff, das andere in Chlorür und Chlor zersetzt werden könnte, so dürfte man in dem zuletzt erwähnten Falle am negativen Pole eine Ausscheidung von Metall, oder doch wenigstens von Eisenoxydulhydrat erwarten. Weder das eine noch das andere fand aber statt, sobald bei zunehmender Verdünnung der Lösung der entwickelte Wasserstoff aufhörte, reducirend zu wirken, und die ausgeschiedene Menge desselben ein Aequivalent der Stromstärke wurde.

Es ist wohl einleuchtend, dafs wenn die aus diesen Erfahrungssätzen gezogene Folgerung für Eisenoxyd und Eisenchlorid richtig ist, ihre Geltung für andere ähnlich zusammengesetzte höhere Verbindungsstufen, z. B. für Chromoxyd, Thonerde u. s. w., wenn nicht absolut zweifellos, doch in sehr hohem Grade wahrscheinlich wird. Umgekehrt würden aber auch widersprechende Erfahrungen, aus dem Verhalten anderer analoger Verbindungen gesammelt, Verdacht gegen die Richtigkeit obiger Folgerung erregen müssen. Solche widersprechende Thatsachen hat nun wirklich A. Geuther (1) bei einer Untersuchung über

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIX, 314; Arch. ph. nat. XXXIII, 228.

Electrolyse. die Electrolyse der Chromsäure zu beobachten geglaubt. Er bestritt demgemäfs die von Buff gestellte Behauptung, und sprach seine Meinung dahin aus, dafs das Eisenchlorid durch den Strom direct, und zwar in zwei Aequivalente Chlorür auf ein Chlor zerlegt werde. Das wichtigste Erfahrungsresultat, durch welches Geuther sich zu dieser Ansicht bestimmen liefs, war die Beobachtung, die er gemacht zu haben glaubte, dafs bei der Electrolyse der Chromsäure die ausgeschiedene Sauerstoffmenge den Betrag des Aequival ntes der circulirenden Electricitätsmenge bis zu ½ und me r übersteige. Durch dieses Ergebnifs, so sehr abweichend von Allem, was man bis jetzt über die electrolytische Wirksamkeit des Stromes wufste, sah sich Buff (1) veranlafst, die Electrolyse der reinen Chromsäure zu wiederholen und dieselbe auch auf das neutrale und saure chroms. Kali auszudehnen. Aus allen diesen Versuchen ergab sich, dafs der aus Chromsäurelösungen ausgeschiedene Sauerstoff sich verhält wie die Menge der in Bewegung gesetzten Electricität, dafs also die abweichende Erfahrung Geuther's auf einem Irrthum beruhen mufste. Als wahrscheinlichste Erklärung desselben fand sich der Umstand, dafs Geuther die zersetzende Kraft der von ihm benutzten Ströme nicht voltametrisch bestimmt, sondern aus den Anzeigen einer Tangentenbussole berechnet hatte.

Die schon (2) erwähnten Versuche Andrews' über Zersetzung des Wassers durch gemeine und atmosphärische Electricität sind jetzt ausführlicher mitgetheilt worden (3). Es dürfte bei dieser Gelegenheit wohl die Bemerkung gestattet sein, dafs Andrews die Resultate seiner Untersuchung am 25. Sept. 1855 in Glasgow mittheilte, dafs aber die ähnlichen Versuche Buff's durch schriftliche Mitthei-

(1) Ann. Ch. Pharm. CI, 1; Arch. ph. nat. XXXIV, 284. — (2) Jahresber. f. 1855, 234. — (3) Aus Report of the British Association for 1855 in Pogg. Ann. XCIX, 493; Instit. 1856, 368; Ann. ch. phys. [3] L, 124.

lung an Faraday bereits im März desselben Jahres in London bekannt waren, und dafs der genannte berühmte Naturforscher dieser Versuche damals in einem öffentlichen Vortrage erwähnte.

Physikalische Leitung in Flüssigkeiten.

Unter verschiedenen Umständen, welche günstig für eine physikalische Leitfähigkeit des Wassers zu sprechen scheinen, hatte Faraday (1) hervorgehoben, dafs es sich bei den Erscheinungen electrostatischer Vertheilung ähnlich den Metallen verhalte; dafs man z. B. in einer isolirten Wassermasse beide electrischen Flüssigkeiten zu trennen, dafs man die Metallbelegungen einer Leidener Flasche durch eine leitende Flüssigkeit zu ersetzen vermöge. Obgleich nun die Erklärung dieses Verhaltens, auch ohne die Annahme einer physikalischen Leitung, eigentlich keine Schwierigkeit bietet, seitdem man weifs, dafs bei dem Vorgange der Electrolyse selbst die die Oberfläche des Wassers bespülende Luft die Rolle einer Electrode zu übernehmen im Stande ist (2), so blieb doch der thatsächliche Beweis, dafs das electrische Vertheilungsphänomen, sobald dasselbe in einem Electrolyten vor sich geht, immer auch von einer chemischen Zersetzung begleitet sei, eine noch auszufüllende Lücke. Dieser Beweis ist jetzt von de la Rive und Soret (3) beigebracht worden.

Zwei Glasgefäfse wurden concentrisch, das eine in das andere gestellt, beide theilweise mit Wasser gefüllt und zugleich die nöthige Sorge getragen, dafs beide flüssige Massen aufser aller zufälligen leitenden Verbindung blieben. Im äufseren Gefäfse standen zwei gleichartige Metallstreifen, von welchen der eine zur Erde abgeleitet wurde, während das Wasser des inneren Gefäfses vom positiven Conductor einer Electrisirmaschine geladen wurde. Nach wiederholten Entladungen dieses improvisirten Leydener Apparates mittelst

(1) Vgl. Jahresber. f. 1855, 286. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1855, 284. — (3) Arch. ph. nat. XXXI, 204; Ann. ch. phys. [3] XLVII, 119.

Physikalische Leitung in Flüssigkeiten.

eines zugleich in beide Gefäſse eingetauchten Drahtes, waren die beiden Platinstreifen ungleichartig geworden, und zwar erschien der abgeleitete mit Wasserstoff polarisirt. Die an der Innenwand des inneren Glasgefäſses abgelagerte + E der Maschine hatte also in der äuſseren Flüssigkeit nicht nur eine electrische Vertheilung hervorgerufen, sondern auch electrische Zersetzung bewirkt. Da hierdurch an dem Platinstreif Wasserstoff erschienen war, so muſste sich an der Auſsenwand des inneren Gefäſses Sauerstoff abgesetzt haben.

Despretz (1) hat neue Versuche über die Electrolyse des Wassers mitgetheilt, welche ihn in seiner früheren Ansicht, daſs ein wenn auch sehr kleiner Theil des electrischen Stromes physikalisch geleitet werden könne, nur bestärkten. Er lieſs die Gase an kurzen Stücken eines sehr feinen Platindrahtes sich absetzen, und als die Gasentwickelung verschwand, ungeachtet das Galvanometer die Fortdauer des Stromes verrieth, richtete er ein gutes Mikroscop gegen die Zersetzungsstelle, ohne gleichwohl mit Hülfe der stärksten Vergröſserung auch nur die geringste Spur von Gas wahrnehmen zu können. Aus dieser Thatsache schöpfte er seine Ueberzeugung. De la Rive (2) bemerkt hierzu mit Recht, daſs das Ausbleiben der Gase unter diesen Umständen weit entfernt ist, als Beweis für das Ausbleiben der Zersetzung gelten zu können (3). Ein wichtiges Kriterium, welches die Frage entscheiden könne, sei, zu wissen, ob die Electroden, durch welche der Strom eine Zeit lang in die electrolytische Flüssigkeit eindrang, polarisirt sind, oder nicht; aber gerade diesen Punkt lieſs Despretz ganz unbeachtet.

Van Breda und Logeman (4) haben die Versuche

(1) Compt. rend. XLII, 707; Instit. 1856, 159. — (2) Compt. rend. XLII, 710; Instit. 1856, 160; Arch. ph. nat. XXXII, 38; Pogg. Ann. XCIX, 626. — (3) Vgl. auch Jahresber. f. 1855, 232. — (4) Arch. ph. nat. XXXIII, 14; Pogg. Ann. XCIX, 634.

von Despretz mit genauer Nachahmung seiner Anordnungen wiederholt, und fanden die Platindrähte jedesmal polarisirt, so oft ein Strom circulirt hatte, mochte nun die Gasentwickelung eingetreten, oder ausgeblieben sein. Dieselbe Thatsache ist übrigens längst auch von anderen Physikern beobachtet worden.

Electrisches Licht.

Eine interessante Beobachtung über das Ausbleiben und Wiedererscheinen von Funken, bei allmälig zunehmender Entfernung eines abgestumpften Kegels vom Conductor der Electrisirmaschine, eine Beobachtung, die bereits vor 80 Jahren von J. F. Grofs (1) in einer besonderen Schrift niedergelegt worden ist, hat Riefs (2) in Erinnerung gebracht. Dieser Versuch zeigt die bekannten electrischen Lichterscheinungen : den Funken, den Büschel und das Glimmlicht in bestimmter Folge, und ist bei passender Einrichtung des Apparates leicht und sicher anzustellen. Was den erforderlichen Apparat betrifft, so besteht derselbe im Wesentlichen in einem abgestumpften Kegel von Messing, der, in leitender Verbindung mit der Erde stehend, einer am Conductor der Maschine befestigten Messingkugel beliebig genähert werden kann. Hat der Kegel im Verhältnifs zu der ihm gegenüberstehenden Kugel die richtige Gröfse und Gestalt, die durch Probiren gefunden werden mufs, so zeigt sich zwischen beiden, bei ganz geringen Abständen bis etwa zu ¼ Zoll, und dann wieder bei grofsen Abständen von ungefähr 2¼ Zoll an bis zur Grenze der möglichen Schlagweite, ein regelmäfsiger Funkenübergang. Innerhalb des Intervalls, in dem keine Funken erscheinen, wird die Electricität des Conductors unmittelbar nur in Form von Glimmlicht und Lichtbüschel abgeleitet. Doch kann ein directer Funkenübergang zwischen Kugel und Kegel auch in diesem Falle herbeigeführt werden, wenn

(1) Electrische Pausen, von J. F. Grofs; Leipzig 1776. — (2) Pogg. Ann. XCIX, 1; Phil. Mag. [4] XIII, 261; im Ausz. Arch. ph. nat. XXXIII, 341; Cimento IV, 416.

Electrisches Licht.

man die Hand oder irgend einen anderen Leiter den beiden Uebergangsstellen nähert. Riefs bezeichnet als Ursache der Pausenerscheinung, d. h. des Ausbleibens der Funken innerhalb der Grenzen gewisser Abstände des Kegels vom Conductor, die durch die Nähe des abgeleiteten Kegels hervorgebrachte und mit jedem veränderten Abstande ebenfalls veränderte Anordnung der Electricität auf der Oberfläche der Kugel. Eine bestimmte Gestalt des Kegels sei dabei so wesentlich, dafs wenn ein wirksamer Kegel nur wenig mehr abgestumpft werde, man Funken bei allen Entfernungen bis zur Grenze der Schlagweite erhalte, dafs hingegen, wenn man ihn nur wenig spitzer mache, man Funken nur bis zu einer gewissen Länge und dann keine mehr erhalte.

Nach einer späteren Mittheilung ist es Riefs (1) gelungen, auch den Funkenstrom der Inductionsmaschine, sobald derselbe bei einem gewissen Abstande der Electroden ausbleibt, dadurch wieder zu erhalten, dafs ein Leiter beiden Electroden sehr nahe gebracht wurde, und zwar ohne dafs dabei eine directe Vermittelung des Funkenübergangs durch den eingeschobenen Körper stattfand.

Die eigenthümliche Schichtung, welche das electrische Licht im partiellen Vacuum annehmen kann (2), ist auch im verflossenen Jahre Gegenstand des Studiums mehrerer Physiker gewesen. Durch Einschaltung einer feuchten Schnur in den Entladungskreis des positiven Conductors einer Reibungselectrisirmaschine, dessen Oberfläche durch Verbindung mit der inneren Belegung einer Leydener Flasche sehr vergröfsert worden war, hat van der Willigen (3) sowohl im Vacuum des electrischen Eies, wie in dem von einem Barometer abgeschmolzenen leeren Raum Erscheinungen hervorgerufen, welche bis aufs kleinste Detail

(1) Pogg. Ann. XCIX, 636. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1855, 241. — (3) Pogg. Ann. XCVIII, 494; XCIX, 175; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] L, 126.

Electrisches Licht.

mit dem übereinstimmen, was man mit Hülfe des Ruhmkorff'schen Apparates bekommt. Ohne Beihülfe der die Entladung verzögernden Leydener Flasche und insbesondere der feuchten Schnur konnte in beiden leeren Räumen nur ein zusammenhängender Lichtstrom erhalten werden. Van der Willigen ist der Meinung, daſs die dunkeln Querstriche zwischen den Lichtschichten einzig und allein die Folge eines stoſsweisen Ganges in der Entladung sind, der durch die verlängerte Dauer hervorgebracht wird und mit ihr verbunden ist.

Stöhrer (1) benutzt zur Hervorbringung der vom Entladungsstrome der Inductionsmaschine abhängigen Lichterscheinungen nicht den eiförmigen Recipienten, sondern eine 15 Zoll hohe, 5 Zoll im Durchmesser haltende, oben mit Stopfbüchse versehene Glasglocke, welche auf den Teller jeder Luftpumpe paſst und sich besser reinigen läſst, als das Ei. Das geschichtete Licht erhielt er am leichtesten in Terpentinöl- oder Phosphordämpfen, die jedoch nur in sehr geringer Menge vorhanden sein durften. (Van der Willigen empfiehlt zu demselben Zwecke ein Paar Tropfen Orangen- oder Bergamottöl.) Stöhrer beobachtete stets eine Bewegung der Schichten vom positiven zum negativen Pole, die sich alsbald umkehrte, wenn man die zuleitenden Drähte verwechselte. Dieselbe Beobachtung ist auch von Grove (2), jedoch nur bei den Phosphordämpfen gemacht worden. Grove glaubt sich auſserdem versichert zu haben, daſs das gestreifte Ansehen der durch sehr verdünnte Gasräume vor sich gehenden Entladung in enger Abhängigkeit von der Art der Contactsunterbrechung stehe. Die meisten früheren Beobachter seien zwar der Meinung gewesen, die Erscheinung auch bei einfacher Unterbrechung des Contacts gesehen zu haben. Es sei jedoch sehr schwierig, eine solche einfache Unterbrechung wirk-

(1) Pogg. Ann. XCVIII, 107. — (2) Instit. 1856, 443.

lich herzustellen. Ihm sei es dadurch gelungen, daſs er zwei dicke Kupferdrähte kreuzweise übereinander legte und dann mit fester Hand die eine von der andern abgezogen habe, bis das Ende der ersteren die letztere verlieſs. Das geschichtete Ansehen des Lichtstroms sei unter diesen Umständen ganz ausgeblieben. Im Wiederspruche hiermit scheint die Erfahrung Stöhrer's zu stehen, daſs weder die Gröſse der dunkeln Zwischenräume, noch die Geschwindigkeit der Bewegung sich ändern, wenn man den Unterbrecher in einem anderen Tempo fibriren läſst, und daſs man sogar, wenn die Schichten einmal entstehen, den Unterbrecher mit der Hand in beliebigem Tempo öffnen und schlieſsen kann, ohne daſs man eine Veränderung im Ansehen und im Fortrücken der Schichten wahrnimmt.

Thermo-electricität.

In einem Wismuthkrystalle ist die Richtung eines thermoelectrischen Stromes, erzeugt durch Erwärmung des Krystalls, wie R. Franz schon vor mehreren Jahren (1) bewiesen hat, von der Lage des Blätterdurchgangs abhängig. Ist die Lage der Blättchen geneigt gegen die erwärmte Fläche oder Kante, so bestimmt sich die Richtung des positiven Stroms (der bei Erwärmung der Berührungsstelle des Wismuths und Antimons vom ersteren zum letzteren übergeht) stets durch die abfallende Schichtung der Blätter. Durch diese Thatsache wurde Franz (2) zu der Vermuthung geleitet, daſs auch durch Erwärmung anderer Metalle thermoelectrische Ströme hervorgerufen werden möchten, wenn dünne Blättchen in ähnlicher Weise aneinander gereihet würden, wie sie bei der Krystallbildung des Wismuths durch die Natur geordnet sind. Die aus seinen bestätigenden Versuchen gezogenen Folgerungen hat er selbst in folgender Weise formulirt :

(1) Pogg. Ann. LXXXIV, 374; vgl. Jahresber. f. 1851, 283. — (2) Pogg. Ann. XCVII, 34; Arch. ph. nat. XXXII, 152.

Thermo-electricität.

1) Wenn dünne Blättchen ein und desselben Metalles schief geschichtet werden, so zeigen sie bei einseitiger Erwärmung der durch die Schichtung entstandenen Säule einen durch ein Galvanometer mefsbaren Strom, dessen Richtung entgegengesetzt ist, je nachdem die obere oder untere Kante der liegenden Säule erwärmt wird. Wenn man die Metallblättchen an Stelle des Hauptblätterdurchgangs des Wismuths gelegt denkt, so ist der beobachtete Strom bei zwölflöthigem Silber, bei Zink und Messing eben so gerichtet, wie bei gleichförmig krystallisirtem, einseitig erwärmtem Wismuth bei schiefer Lage der Blätter. Feines Silber aber, Silber mit 78 pC. Kupfer, Neusilber und Kupfer zeigen einen entgegengesetzt gerichteten Strom.

2) Diese beobachteten Ströme gestatten eine Erklärung, welche sich auf frühere Beobachtungen thermoelectrischer Ströme an gleichartigen Metallen stützt. Ein kalter und warmer Draht desselben Metalles geben bei der Berührung einen thermoelectrischen Strom. Jedes der Blättchen der aufgebauten Metallsäule wird bei einseitiger Erwärmung zunächst der Wärmequelle warm, die entferntere Hälfte bleibt verhältnifsmäfsig kalt. Die hierdurch in jedem Blättchen auf ähnliche Art wie in den kalten und warmen Drähten erzeugten Ströme addiren sich und bewirken die Ablenkung der Nadel des Galvanometers. Der Strom mufs verschiedene Richtung haben bei den Metallen, in deren Drähten die positive Electricität vom warmen zum kalten Drahte geht, und bei denen, in deren Drähten die umgekehrte Stromesrichtung stattfindet. Die Beobachtungen an den beschriebenen Säulen stimmen mit den Resultaten, die hiernach vor dem Versuche erwartet wurden, überein.

3) In einer Schlufsbemerkung weist der Verfasser darauf hin, dafs diese gewonnenen Resultate wohl dazu dienen könnten, die Erklärung der pyroelectrischen Erscheinungen an Mineralien zu erleichtern.

Thermoelectricität.

Nach Beobachtungen von W. Thomson (1) steht das Aluminium in der thermoelectrischen Reihe unter Wismuth, dagegen über Zinn, Blei, Kupfer, Zink, Silber, Cadmium und Eisen. Gore (2) fand seine Stellung zwischen Zinn und Blei. Die Stellung des Natriums bestimmte derselbe (3) zwischen Palladium und Aluminium.

W. Thomson (4) hat seine Aufmerksamkeit auch der merkwürdigen, bereits von Seebeck (5), dem Entdecker der Thermoelectricität, und von Cumming (6) beobachteten Erscheinung zugewendet, dafs mehrere Metalle diejenige thermoelectrische Polarität, welche sie bei mäfsiger Erwärmung besitzen, bei starker Erhitzung umkehren. Hauptsächlich war sein Bestreben dahin gerichtet, die Grenztemperaturen kennen zu lernen, bei welchen je zwei Metalle sich thermoelectrisch neutral verhalten. So fand er z. B., dafs diese Neutralität zwischen Silber und Zink schon bei 47°, zwischen Gold und Zink bei 72°, zwischen Eisen und Kupfer bei 280° eintritt, d. h. bei jeder Temperatur unter 280° ist das Eisen positiv, bei jeder Temperatur über 280° negativ bei der Berührung mit Kupfer. Diese Zahlen sind nur einige Beispiele einer grofsen Reihe, welche Thomson mitgetheilt hat. Dieselben würden einen bedeutend gröfseren Werth haben, wenn zugleich die chemische Beschaffenheit der geprüften Metalle angegeben wäre, indem von dieser, wie schon Seebeck gezeigt hat, das thermoelectrische Verhalten sehr wesentlich abhängig ist.

Wirkungen auf die Nadel des Galvanometers, welche Donovan (7) durch Reibung zweier mit den Enden des Multiplicatordrahts verbundenen Metallstücke erhielt, scheinen thermoelectrischen Ursprungs zu sein.

(1) Aus dem Report of the British Association for 1855 in Pogg. Ann. XCIX, 334. — (2) Pharm. J. Trans. XV, 506; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 415. — (3) Pharm. J. Trans. XVI, 321. — (4) Phil. Mag. [4] XII, 393; Arch. ph. nat. XXXIV, 149; Instit. 1857, 15. — (5) Vgl. Pogg. Ann. VI, 17. 265. — (6) Annals of Philosophy, Nov. 1823, 323. — (7) Arch. ph. nat. XXXIV, 63.

Pyro-electricität.

Mit dem Worte »*pyroelectrisch*« bezeichnet man bekanntlich ein characteristisches electrisches Verhalten mancher erwärmter Krystalle, darin bestehend, daſs sie während der Aenderung ihrer Temperatur die beiden electrischen Zustände an bestimmten Stellen hervortreten lassen. Je zwei solcher entgegengesetzt electrischen Stellen nennt man Pole, und eine Linie, welche zwei Pole verbindet, electrische Axe des Krystalls. An jedem der beiden Pole einer Axe treten nach einander beide Electricitäten auf, indem nämlich ein Pol, der erwärmt die eine Electricitätsart zeigt, bei constant bleibender Temperatur sich unelectrisch verhält, und beim Erkalten die entgegengesetzte Electricitätsart frei werden läſst. Eine der letzten und zugleich die gründlichste Untersuchung über diesen Gegenstand verdankt man P. Rieſs und G. Rose (1). Um einen Krystall auf sein pyroelectrisches Verhalten zu prüfen, pflegte man bisher denselben, während der Erwärmung oder Abkühlung, mit einer Zange gefaſst unmittelbar an dem Stift eines sehr empfindlichen Electroscops, z. B. des von Fechner verbesserten Säulenelectroscops, anzulegen, jedoch mit der Vorsicht, daſs jede Reibung möglichst vermieden, und eine von dieser etwa abhängige Ladung des Krystalls durch rasches Durchziehen desselben durch die Spiritusflamme beseitigt wird.

Nach einem anderen, von dem so eben beschriebenen wesentlich abweichenden Versuchsverfahren hat Gaugain (2) den pyroelectrischen Zustand des Turmalins geprüft. Der Krystall wurde nämlich mittelst zweier sehr feinen und um seine beiden Enden gewickelten Platindrähte an isolirenden Stützen aufgehängt, in dieser Lage erhitzt und während der Abkühlung in der Art untersucht, daſs man den einen Draht mit dem Electroscope, den andern aber

(1) Pogg. Ann. LIX, 353; LXI, 659. — (2) Compt. rend. XLII, 1264; XLIII, 916. 1112; Instit. 1856, 233. 393. 435; Arch. ph. nat. XXXII, 324; XXXIV, 66.

Pyro-electricität.

mit dem Boden in leitende Verbindung brachte. Auf diesem Wege erhielt Gaugain viel stärkere Ladungen, jedoch nur in dem Falle, wenn der Turmalin nicht über 150° erhitzt worden war, oder bei stärkerer Erhitzung sich wieder so weit abgekühlt hatte; denn bei höherer Temperatur leitet er die Electricität. Wenn die Ladung des Electroscops, nachdem sie eine gewisse Stärke erreicht hatte, entfernt wurde, so konnte bei fortdauernder Abkühlung eine neue Ladung erhalten werden u. s. f. Hierdurch ergab sich ein Mittel, die ganze Menge der zwischen beliebig gewählten Abkühlungsgrenzen sich entladenden Electricität mit ziemlicher Genauigkeit, wie Gaugain sagt, zu messen. So fand er, dafs die Stärke der in der Zeiteinheit erfolgenden Ladung sich verhält wie die Geschwindigkeit der Abkühlung, und dafs die ganze Menge der aus einem Krystalle in das Electroscop übergehenden Electricität, vorausgesetzt, dafs kein Verlust stattfindet, dem Unterschiede der Anfangs- und Endtemperatur proportional ist. Die Electricität, die bei der Erwärmung des Turmalins frei wurde, wurde derjenigen bei der Abkühlung entwickelten für gleiche Temperaturintervalle gleich gefunden.

Gaugain glaubt ferner gefunden zu haben, dafs die Menge erzeugter Electricität unter sonst gleichen Bedingungen sich mit der Länge der Krystalle vergröfsert.

Induction durch gespannte Electricität.

Knochenhauer (1) hat einen Aufsatz : »über die Wirkung eines Eisendrahtbündels auf den electrischen Strom« bekannt gemacht, bezüglich dessen näheren Inhaltes wir uns begnügen müssen, auf die Quelle zu verweisen. Dasselbe gilt für eine Abhandlung desselben Verfassers (2) über die gemeinsame Wirkung zweier electrischer Ströme.

Eine Abhandlung von Marianini (3) über Inductionseffecte des Entladungsstroms der Leydener Flasche, wenn

(1) Pogg. Ann. XCVII, 260. — (2) Wien. Acad. Ber. XVIII, 143. — (3) Cimento IV, 211; im Ausz. Arch. ph. nat. XXXIV, 236.

die entladende Spirale einen Eisenkern umschliefst, enthält keine neuen Thatsachen.

Inductions-Electrisirmaschine.

Koosen (1) hat, entgegen den bisherigen Beobachtungen, die Erfahrung gemacht, dafs die Ladung einer belegten Glastafel durch den Inductionsstrom der Ruhmkorff'schen Maschine immer möglich ist, sobald nur dieser Strom eine solche Spannung hat, dafs er zwischen den Poldrähten frei durch die Luft geht. Die Ladung geschieht dann nach der einfachen Regel, dafs man den einen Pol mit der einen Belegung metallisch verbindet, den andern Pol aber nicht in unmittelbare Berührung mit der andern Belegung bringt, so dafs die Electricität auf diese durch die Luft in Funken überspringt. Um die freiwilligen Entladungen durch den Inductionsdraht selbst (2) zu verhüten, gebrauchte er die Vorsicht, den einen der Poldrähte rasch von der Belegung zu entfernen, wenn der im ersten Augenblicke starke Funkenstrom aufhörte, oder doch schwächer wurde, und dadurch anzeigte, dafs sich die Batterie geladen hatte, was gewöhnlich schon nach einer Secunde statt hatte. Sehr starke Ladungen erhielt er mittelst einer Batterie von 16 Franklin'schen Tafeln aus sehr dünnem Glase, jede Belegung etwa $1/2$ Q.-F. grofs, der unbelegte Rand mittelst Bernsteinfirnifs sorgfältig isolirt.

Heidenreich (3) hat, um die beiden inducirten Ströme nach gleicher Richtung zu leiten, eine eigenthümliche commutatorische Einrichtung ersonnen, bezüglich deren näherer Einrichtung wir auf seine Abhandlung verweisen müssen. Da der Zweck der Volta-Inductionsmaschine wesentlich darin besteht, die schwach gespannte Electricität einer galvanischen Kette in Electricität von stärkerer Spannung zu verwandeln, da dieser Zweck aber bekanntlich nur durch den Unterbrechungsstrom erreichbar ist, zu

(1) Pogg. Ann. XCVII, 212; im Ausz. Arch. ph. nat. XXXII, 150. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1855, 255. — (3) Pogg. Ann. XCVII, 275.

Inductions-Electrisirmaschine.

dessen Absonderung vom Verbindungsstrom, eben in Folge seiner weit stärkeren Tension, ein Commutator gar nicht erforderlich ist, so läfst sich von der Anwendung des erwähnten neuen Commutators, selbst wenn die Leichtigkeit und Sicherheit seines Ganges nichts zu wünschen übrig lassen sollte, ein grofser Nutzen kaum erwarten.

Wie bekannt, geschieht die Unterbrechung bei der Volta-Inductionsmaschine durch den Neeff-Wagner'schen Hammer, d. h. mittelst der Anziehung, welche das eine Ende des in einer vom Strom durchflossenen Drahtrolle befindlichen Eisenkerns im Moment der Magnetisirung auf ein Eisenstück ausübt, das an einem mit einer Art Hammer versehenen kleinen Hebel befestigt ist. Rijke (1) glaubt, dafs die verschiedenen Theile dieses Unterbrechers nicht so eingerichtet seien, um eine möglichst rasche Unterbrechung zu bewirken, und empfiehlt daher einen in mehreren Punkten abgeänderten Apparat, bei welchem insbesondere zwei Pole auf das Eisenstück einwirken, dessen Hin- und Hergänge zur Unterbrechung dienen sollen. Vergleichende Versuche zeigten einen entschiedenen Vorzug des neuen Unterbrechers, dessen Uebergewicht jedoch gröfstentheils verschwand, nachdem gleichzeitig auch Fizeau's Condensator mit der Maschine verbunden worden war.

Um die Schlagweite des Funkens der Inductionsmaschine zu vergröfsern, empfiehlt Foucault (2), die Inductionsdrähte von zwei Maschinen hintereinander zu verbinden. Damit aber auch die Induction in beiden gleichzeitig erfolge, soll man den erzeugenden Strom durch die beiden Inductordrähte verzweigen, so jedoch, dafs diese Drähte, unmittelbar bevor sie, jeder zu seinem Unterbrechungsapparat gelangt, durch ein Drahtstück (eine Brücke) ver-

(1) Pogg. Ann. XCVII, 67. — (2) Compt. rend. XLII, 215; Instit. 1856, 55; Arch. ph. nat. XXXI, 248.

Inductions-Electrisirmaschine.

bunden werden. Der Zweck dieser letzteren Anordnung soll sein, die beiden Hämmer zu nöthigen, stets gleichzeitig zu oscilliren. Foucault versichert, auf diese Weise die Schlagweite von Anfangs 8 bis 10 Millimeter bis zu 16 und 18 Millimeter verstärkt zu haben.

In einer späteren Notiz erklärt Foucault (1), dafs eine noch zweckmäfsigere Anordnung darin bestehe, dafs der Hammer, nämlich das freie Ende der oscillirenden Metallfeder, intermittirend in ein Näpfchen mit Quecksilber tauche, welches letztere mit einer Lage Alkohol oder Holzgeist bedeckt sei. Durch diesen Unterbrechungsapparat, der ohne irgend Störungen zu erfahren arbeite, sollen die Wirkungen ungemein verstärkt werden und proportional mit der Anzahl verbundener Inductionsrollen zunehmen. Mit vier hintereinander verbundenen Maschinen, bei geeigneter Isolirung und nur einem Unterbrecher sei es ihm gelungen, auf 30 bis 40 Millimeter Abstand einen anhaltenten Funkenstrom zu erzielen.

Hearder (2) hat der Inductionsrolle der Ruhmkorff'schen Maschine eine veränderte Einrichtung gegeben, durch welche er glaubt eine bedeutende Verstärkung erzielt zu haben. Um die Wirkung der Entladungen zu messen, bediente er sich eines Luftthermometers mit darin ausgespanntem Platindrahte. Als dieses Instrument sammt dem allgemeinen Auslader zwischen die Endpunkte des Inductionsdrahts eingeschaltet wurde, konnte Hearder keine Erwärmung des Platindrahtes wahrnehmen, wie er auch die Schlagweite des Inductionsfunkens innerhalb der möglichen Grenzen verändern mochte. Als aber die Drahtenden der Inductionsrolle zuerst zu den beiden Belegungen

(1) Compt. rend. XLIII, 44; Instit. 1856, 221; Arch. ph. nat. XXXII, 58; Phil. Mag. [4] XII, 403; Dingl. pol. J. CXLII, 329. — (2) Phil. Mag. [4] XII, 377. 448; im Ausz. Arch. ph. nat. XXXIII, 232; Dingl. pol. J. CXLIII, 184.

Inductions-Electrisir-maschine.

einer Leydener Flasche geführt wurden und man dann von hier aus die Verbindung mit dem Platindraht des Luftthermometers und mit dem Auslader herstellte, zeigte sich ein sehr starker Wärmeeffect. Der Verfasser glaubt, dafs der Erfolg in dem letzteren Falle daher rührte, dafs durch Vermittelung der Leydener Flasche die Entladungszeit abgekürzt wurde.

A. Masson (1) hat die Ruhmkorff'sche Maschine zu Studien benutzt, durch welche er bezweckt, mehrere noch dunkle Punkte in der Lehre der electrodynamischen Induction aufzuklären. Wie weit es ihm gelungen, diesen Zweck zu erreichen, läfst sich aus dem bis jetzt bekannten sehr kurzen Auszuge seiner Arbeit nicht beurtheilen.

Von dem schon erwähnten (2), zum Gebrauche für die Inductionsmaschine eingerichteten Halske'schen Stromunterbrecher hat Poggendorff (3) eine von Zeichnungen begleitete Beschreibung mitgetheilt.

Stöhrer (4) benutzt bei den von ihm verfertigten Inductionsmaschinen eine andere Abänderung des Neeff'schen Hammers, wodurch er ganz dasselbe erreicht, was Halske durch den vorerwähnten Apparat bezweckt, nämlich eine vergleichungsweise langdauernde und durch starken Druck bewirkte innige Berührung zwischen Hammer und Ambos, mit darauf folgender rascher Trennung. Das Nähere dieser Einrichtungen läfst sich ohne Beihülfe der Zeichnungen nicht verständlich machen. Stöhrer bemerkt, dafs er mit seinen neuen Maschinen, ohne Condensator, Funken von 5 bis 6 Linien Länge, unterstützt vom Condensator aber bis zu 14 Pariser Linien Länge erhalte. Bei 8 Linien Abstand der Spitzen des Entladers ging ein anhaltender Funkenstrom über.

(1) Compt. rend. XLIII, 1115; Instit. 1856, 486. — (2) Jahresber. f. 1855, 249. — (3) Pogg. Ann. XCVII, 641. — (4) Pogg. Ann. XCVIII, 104; Phil. Mag. [4] XIII, 55.

Auch Bentley (1) hat Verbesserungen beschrieben, durch deren Anbringung an der Inductionsmaschine es ihm gelungen ist, Inductionsfunken bis zu 2 Zoll Länge zu erhalten.

Magneto-Inductions-maschine.

Leroux (2) hat unter sehr begünstigenden Umständen eine ausgedehnte Reihe von Versuchen mit einer grofsen Magnetelectrisirmaschine angestellt, bei welcher 16 Inductionsrollen durch acht starke Hufeisenmagnete, jeder bestehend aus 6 Lamellen, erregt wurden. Als Triebkraft konnte er eine Dampfmaschine benutzen, wodurch es ihm möglich wurde, beliebige Geschwindigkeiten mit grofser Regelmäfsigkeit einzuhalten. Neu ist unter seinen Mittheilungen das Verfahren, das er anwendete, die electromotorische Kraft seines Apparates unter verschiedenen Bedingungen zu messen. Er schaltete nämlich zugleich mit einem empfindlichen Galvanometer 1, 2 oder mehrere Bunsen'sche Paare in den Schliefsungsbogen der inducirten Ströme, so jedoch, dafs die Richtung der letzteren derjenigen des galvanischen Stromes entgegenstand, und suchte dann durch allmälige Steigerung der Umdrehungsgeschwindigkeit es dahin zu bringen, dafs die Galvanometernadel in ihre natürliche Ruhelage trat. Die mittlere inducirte Kraft war in diesem Falle durch die electromotorische Kraft der Kohlenkette gemessen. Wenn die 16 Rollen zu zwei je von achtfach dickerem Drahte verbunden wurden, stieg die electromotorische Kraft zwischen den Grenzen von 60 bis zu 300 Umdrehungen in der Minute, proportional mit der Umdrehungsgeschwindigkeit, und erreichte im letzten Falle den Werth von 5 Bunsen'schen Paaren. Diese Proportionalität erhielt sich aber nicht, als die Gewinde zu 4, zu 8 und endlich zu 16 hinter einander verknüpft worden waren. Vielmehr blieb bei steigender Geschwindigkeit das An-

(1) Phil. Mag. [4] XII, 519; Dingl. pol. J. CXLIV, 28. — (2) Arch. ph. nat. XXXIII, 198; Compt. rend. XLIII, 802; Instit. 1856, 378.

Magneto-Inductionsmaschine.

wachsen der Kraft mehr und mehr zurück, eine je gröfsere Anzahl Rollen hintereinander folgten und je geringer verhältnifsmäfsig der Querschnitt des Drahtes wurde. Auch hatte stufenweise für gleiche Geschwindigkeit die electromotorische Kraft der einzelnen Rollen sich vermindert. Während z. B. bei der Verknüpfung sämmtlicher Rollen zu zwei hinter einander 60 Umdrehungen die Kraft von einem Bunsen'schen Elemente hervorbrachten, bedurfte es 68 Umdrehungen in der Minute, um den 16 Rollen hinter einander die Kraft von 8 Kohlenpaaren zu ertheilen.

Rotationsmagnetismus.

Matteucci (1) hat Auszüge aus Untersuchungen mitgetheilt, welche sich seinen früheren Studien über Rotationsmagnetismus anschliefsen. Wir werden darauf bei Besprechung der vollständigen, 1857 erschienenen Abhandlung (2) zurückkommen.

(1) Compt. rend. XLII, 1133; XLIII, 286; Instit. 1856, 287. — (2) Ann. ch. phys. [3] XLIX, 129.

Unorganische Chemie.

Allgemeines. Ueber die Neutralität der Salze.

In einer Abhandlung über die Neutralität der Salze verbreitet sich Margueritte (1) darüber, dafs die meisten der gewöhnlich als neutral bezeichneten Salze gegen Pflanzenfarben nicht neutral reagiren, und über die Nachtheile, welche daraus hervorgegangen seien, dafs man Salze, die ein bestimmtes Verhältnifs der Sauerstoffgehalte in der Säure und der Basis zeigen, ohne Rücksicht auf ihre Reactionen als neutrale bezeichne (2). Selbst diejenigen Salze, welche man bisher als neutral reagirende betrachtet habe, seien es nicht; die schwefels. Salze von Kali, Natron und Magnesia, die salpeters. Salze von Kali, Natron, Baryt und Kalk, die chlors. und überchlors. Salze von Kali, Natron und Baryt, die Chlor-, Jod- und Bromverbindungen von Kalium, Natrium, Strontium, Calcium und Magnesium reagiren, auch nach öfters wiederholtem Umkrystallisiren, alkalisch, grünen das Dahlienpapier und bläuen auch, obgleich langsamer, das geröthete Lackmuspapier, wenn die-

(1) Ann. ch. phys. [3] XLVIII, 355. — (2) Bekanntlich hat L. Gmelin vorgeschlagen, den hieraus hervorgehenden Mifsverständnissen dadurch vorzubeugen, dafs man die nach bestimmtem Sauerstoffverhältnifs der Säure und Base zusammengesetzten Salze als *normale*, nicht als neutrale bezeichne.

ses möglichst empfindlich dargestellt wurde. Nach Margueritte giebt es eigentlich nur alkalisch reagirende und sauer reagirende Salze. Eine Beziehung der Neutralität der Salze zu den Zusammensetzungsverhältnissen findet nach ihm nur insofern statt, als solche Salze, welche neutral oder fast neutral reagiren, im Allgemeinen weder saure noch basische Salze bilden, während die alkalisch reagirenden Salze gewöhnlich saure und die sauer reagirenden Salze gewöhnlich basische Salze bilden. Für die chemische Nomenclatur sei, um das Zusammensetzungsverhältnifs der Salze zu bezeichnen, der Ausdruck »neutrale Salze« zu verwerfen, und eine Benennung, die das Aequivalentverhältnifs zwischen Säure und Base ausdrücklich angäbe, sei vorzuziehen.

Wechselseitige Zersetzung von Salzen in Lösungen.

J. H. Gladstone (1) hat zu den allgemeineren Resultaten, welche er bezüglich des Verhaltens von Salzen in Lösungen früher mittheilte (2), eine Anzahl weiterer Belege gegeben und die mit den angenommenen Gesetzmäfsigkeiten nicht übereinstimmenden Thatsachen als nur scheinbare Ausnahmen zu erklären versucht. Wir müssen bezüglich der Einzelnheiten auf die Abhandlung verweisen.

Gegenseitige Fällung von Metallen.

Odling (3) hat Mittheilungen darüber gemacht, dafs ein Metall, welches gewöhnlich ein anderes aus der Lösung fällt, umgekehrt auch durch das letztere aus seiner Lösung gefällt werden kann. Nach seinen Versuchen bekleidet sich z. B. Silber in einer Lösung von salpeters. Quecksilberoxydul mit Quecksilberamalgam, Silber in einer concentrirten angesäuerten Lösung von Kupferchlorid mit einer dünnen Lage Kupfer, Antimon und Wismuth in einer eben solchen Kupferlösung (namentlich bei dem Kochen) gleichfalls mit einer dünnen Kupferschichte, Kupfer in mäfsig concentrirter angesäuerter Lösung von Zinnchlorür mit Zinn, Kupfer

(1) Chem. Soc. Qu. J. IX, 144; J. pr. Chem. LXIX, 257. — (2) Jahresber. f. 1854, 283; f. 1855, 269. — (3) Chem. Soc. Qu. J. IX, 289; J. pharm. [3] XXXI, 370.

in einer siedenden gesättigten und stark angesäuerten Lösung von Chlorblei mit Blei, Kupfer, Zinn und Blei in einer siedenden, schwach angesäuerten, mäfsig concentrirten Lösung von Chlorcadmium mit Cadmium, Zinn in einer siedenden angesäuerten Lösung von Chlorblei mit Blei; alle diese Metallfällungen erfolgen in umgekehrter Ordnung, als gewöhnlich beobachtet wird (dafs nämlich das Quecksilber das Silber, das Kupfer das Silber u. s. w. ausfällt). Odling bespricht, welche Ursachen an diesen Erscheinungen reciproker Verwandtschaft mitwirken mögen; er schreibt dabei namentlich der Verwandtschaft der Metalle zu einander einen wesentlichen Einflufs zu.

Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten.

Fernet (1) hat eine vorläufige Mittheilung gemacht über Untersuchungen, welche die Absorption der Gase durch Salzlösungen kennen lehren und damit die Erkenntnifs der Absorptionsfähigkeit des Blutes für Sauerstoff anbahnen sollen. Wir müssen bezüglich des von ihm angewendeten Apparats, für ein reines Gas das Volum bei bekanntem Druck und bekannter Temperatur zu ermitteln, dann ein bekanntes Volum Flüssigkeit hinzu zu bringen, die Absorption bei einer constanten Temperatur vor sich gehen zu lassen, und dann den Druck, das Volum und die Temperatur des rückständigen Gases zu bestimmen, auf die Abhandlung selbst verweisen, da eine Verdeutlichung ohne Zeichnung nicht möglich ist. Von den Resultaten theilt Fernet nur mit, dafs die von ihm bestimmten Absorptionscoëfficienten der Kohlensäure in Wasser für 0 bis 20° mit den von Bunsen (2) ermittelten nahe übereinstimmen, doch etwas gröfser gefunden wurden; dafs in einer 15 procentigen Chlornatriumlösung die Absorbirbarkeit der Kohlensäure nur halb so grofs ist; dafs die Absorbirbarkeit der Kohlensäure in einer Lösung von phosphors. Natron mit dem Ge-

(1) Ann. ch. phys. [3] XLVII, 360; Chem. Centr. 1856, 860. — (2) Jahresber. f. 1855, 280.

halt an letzterem sehr rasch zunimmt; dafs für diese Salzlösung wie auch für die Lösung von kohlens. Natron der Absorptionscoëfficient der Kohlensäure sich zusammenzusetzen scheint aus dem Absorptionscoëfficienten für reines Wasser und dem Product aus einem constanten Coëfficienten in den Salzgehalt der Lösung.

Ueber die Absorptionsfähigkeit des Wassers für Ammoniak vergl. bei letzterem.

Sauerstoff. Ozon.

Es wurde in dem vorhergehenden Jahresberichte besprochen, dafs Andrews (1) zu dem Resultate kam, das Ozon sei, ob durch den Einflufs der Electricität auf reines Sauerstoffgas oder bei der Electrolyse von Wasser gebildet, immer nur eine Modification des Sauerstoffes, und das in letzterer Art hervorgebrachte Ozon sei keineswegs ein Wasserstoffhyperoxyd. Zu demselben Resultate kam auch Houzeau (2), welcher nach seinen Versuchen das auf jede der genannten Arten hervorgebrachte Ozon als identisch mit dem s. g. Sauerstoff im Entstehungszustand (3) betrachtet, und das, wie auch bereitete, Ozon sowohl wasserstoff- als stickstofffrei fand. — Andererseits hat Baumert (4), welcher das electrolytisch entwickelte Ozon früher (5) wasserstoffhaltig gefunden und als HO_3 betrachtet hatte, den Einwürfen von Andrews gegen seine Untersuchungsmethode und den Resultaten des Letzteren entgegnet. Dafs, wie Andrews behauptete, dem electrolytisch entwickelten Sauerstoff Kohlensäure beigemischt sei, welche durch das bei dem Einleiten in neutrale Jodkaliumlösung frei werdende Kali absorbirt werde, beruht nach

(1) Jahresber. f. 1855, 288; ausführlich auch Pogg. Ann. XCVIII, 435; N. Jahrb. Pharm. V, 314; Ann. ch. phys. [3] XLVII, 181; Chem. Soc. Qu. J. IX, 168. — (2) Compt. rend. XLIII, 34; Instit. 1856, 253; J. pharm. [3] XXX, 342; Pogg. Ann. XCIX, 165; J. pr. Chem. LXX, 340. — (3) Jahresber. f. 1855, 286. — (4) Pogg. Ann. XCIX, 88; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CI, 88; J. pr. Chem. LXX, 446. — (5) Jahresber. f. 1853, 313.

Ozon.

Baumert darauf, dafs Andrews den Boden der positiven Zelle aus Blase bestehen liefs, und auf der zerstörenden Einwirkung des Ozons auf diese organische Substanz; bei Baumert's Versuchen war diese Fehlerquelle nicht vorhanden. Andrews' Mittel, die Wirkung derselben dadurch zu vermeiden, dafs er die Jodkaliumlösung mit etwas Salzsäure versetzte, schliefst nach Baumert eine andere, von Letzterem experimental nachgewiesene Fehlerquelle ein, dafs nämlich eine solche Lösung freie Jodwasserstoffsäure enthält, welche auch durch ozonfreien Sauerstoff unter Ausscheidung von Jod zersetzt wird. Die Versuche von Andrews, bei welchen im Wesentlichen das Gewicht des in electrolytisch entwickeltem Sauerstoff enthaltenen Ozons durch die Zunahme eines mit angesäuerter Jodkaliumlösung gefüllten Apparates und das Gewicht des activen Sauerstoffs durch die Menge des frei gemachten Jods bestimmt wurde, und bei welchen sich beide Gewichte gleich ergaben, — beweisen nach Baumert keineswegs, dafs jenes Ozon nur aus allotropischem Sauerstoff bestehe, sondern nur, dafs bei diesen Versuchen die von dem Ozon frei gemachte Jodmenge verschwindend klein war gegenüber der Jodmenge, welche der reine (gewöhnliche) Sauerstoff ausgeschieden hatte. Baumert glaubt, dafs sich hieraus auch die weiteren Schlüsse erklären, welche Andrews aus seinen Versuchen abgeleitet hat, und namentlich, weshalb diesem der Nachweis nicht habe gelingen können, dafs das electrolytisch entwickelte Ozon beim Erwärmen Wasser ausscheidet.

Van der Willigen (1) hat mitgetheilt, dafs an einem unter dem Einflufs eines galvanischen Stromes weifsglühenden Platindraht Ozongeruch, und zwar namentlich am positiven Ende, bemerkbar sei. — Nach Schönbein (2) ent-

(1) Pogg. Ann. XCVIII, 511. — (2) Phil. Mag. [4] XI, 137; Sill. Am. J. [2] XXI, 418; J. pr. Chem. LXVII, 496; Chem. Centr. 1856, 512; Ann. ch. phys. [3] XLVIII, 193.

Ozon. halten mehrere Pilze, namentlich *Boletus luridus* und *Agaricus sanguineus*, eine in den alkoholischen Auszug übergehende farblose Substanz, welche sich gegen Ozon wie Guajactinctur verhält und dadurch blau gefärbt wird, während der ausgepreſste Saft der Pilze eine Substanz enthält, welche den gewöhnlichen Sauerstoff der Luft in Ozon umzuwandeln und zu binden vermag; der alkoholische Auszug wird nicht durch den gewöhnlichen Sauerstoff gebläut, sogleich aber nach dem Vermischen mit dem ausgepreſsten Saft des Pilzes, welcher letztere Saft sein Ozon auch an andere oxydirbare Körper abgiebt und sich, nachher der Luft ausgesetzt, wieder mit Ozon beladet; der ausgepreſste Saft verliert dieses Vermögen, Sauerstoff zu ozonisiren, bei dem Erhitzen.

Ueber Schwankungen in der Ozonreaction der atmosphärischen Luft machten Reslhuber (1) nach Beobachtungen zu Kremsmünster, R. Wolf (2) nach Beobachtungen zu Bern, Bérigny (3) nach Beobachtungen zu Saint-Cloud und W. B. Rogers (4) nach Beobachtungen zu Boston Mittheilungen. Längere Zeit fortgesetzte Beobachtungen über die Ozonreaction der Luft hat auch T. H. Barker (5) zu Bedford angestellt, und zwar unter gleichzeitiger Anwendung des nach Schönbein's und des nach Moffat's Vorschrift präparirten Ozon-Reagenspapiers; er findet das nach der letzteren Vorschrift bereitete Papier empfindlicher. — Scoutetten (6) hat seine Ansichten über die Ursache des Ozongehalts der Luft (unter welchen verschiedenen Umständen der in der Luft bereits enthaltene oder aus Pflanzen u. a. sich entwickelnde Sauerstoff elec-

(1) Wien. Acad. Ber. XXI, 351. — (2) Pogg. Ann. XCVII, 640; ferner Compt. rend. XLII, 944; Instit. 1856, 191. — (3) Compt. rend. XLII, 1115; Chem. Centr. 1856, 663. — (4) Aus Proc. Bost. Soc. Nat. Hist. V, 319 in Sill. Am. J. [2] XXII, 141. — (5) Phil. Mag. [4] XI, 518. — (6) Compt. rend. XLII, 941; Instit. 1856, 191; Arch. ph. nat. XXXII, 286; ferner Compt. rend. XLIII, 93.

Ozon.

trischen Einwirkungen unterliegen könne) veröffentlicht; Bramé (1) die Resultate, welche er bezüglich der Ozonbildung durch Pflanzen und des Ozongehaltes des Regenwassers erlangt zu haben glaubt.

Dem bei diesen und ähnlichen früheren Untersuchungen angewendeten Verfahren, auf die Anwesenheit und die relative Menge des Ozons aus der Färbung von Papier, welches mit Jodkalium-Stärkekleister bestrichen ist, zu schliefsen, hielt Cloëz (2) entgegen, solches Papier sei keineswegs als ein sicheres Reagens auf Ozon zu betrachten, da es auch durch salpetrige und salpeters. Dämpfe, welche in der Luft enthalten sein könnten, ferner durch die Dämpfe ätherischer Oele, welche sich von Pflanzen aus verbreiten, gefärbt werde (3); in einem abgeschlossenen Raume könne das Licht der feuchten Luft das Vermögen geben, jenes Reagenspapier zu färben, ohne dafs hier Ozonbildung anzunehmen sei; der von grünen Pflanzentheilen entwickelte Sauerstoff verhalte sich übrigens bezüglich der Färbung solchen Papieres indifferent. Zu ähnlichen Resultaten, namentlich was den Einflufs des Lichtes auf die Färbung des Reagenspapiers an der Luft betrifft, kam Campani (4). — Dafür, dafs die Färbung des mit Jodkalium-Stärkekleister bestrichenen Papiers an der Luft als ein Mafsstab des Ozongehalts betrachtet werden könne, sprach sich hierauf zunächst Bineau (5) aus, welcher hervorhob, dafs salpetrige Dämpfe in freier Luft nicht vorkommen und Salpetersäure in der Luft das Papier nur äufserst langsam färbe; die Färbung des Papiers durch die Dämpfe ätherischer Oele beruhe aber auf der vorgängigen Bildung von Ozon.

(1) Instit. 1856, 282. — (2) Compt. rend. XLIII, 38; Instit. 1856, 258; Phil. Mag. [4] XII, 237; ausführlich Ann. ch. phys. [3] L, 80. — (3) Die ätherischen Oele scheint Cloëz nicht als durch vorgängige Ozonbildung wirkend zu betrachten; vgl. Jahresber. f. 1851, 297; f. 1855, 290. — (4) Cimento IV, 112. — (5) Compt. rend. XLIII, 162; Phil. Mag. [4] XII, 324.

Ozon.

Béchamp (1) erinnerte, dafs verdünnte reine Salpetersäure Jodkalium-Stärkekleister überhaupt nicht bläut, dafs dies aber durch Salpetersäure geschehen kann, welche nach längerem Aufbewahren im concentrirten Zustand salpetrige Säure enthält. Scoutetten (2) beharrte, den Einwürfen von Cloëz gegenüber, dabei, dafs der von grünen Pflanzentheilen entwickelte Sauerstoff ozonhaltig sei, und er behauptete ferner (3), das Licht bewirke im lufterfüllten über Wasser befindlichen Raume nur dann eine Färbung des Reagenspapiers, wenn gewöhnliches, nicht wenn reines Wasser angewendet werde, und die Electricitätsentwickelung bei der Verdunstung von unreinem Wasser habe daran Antheil; während Cloëz (4) die Färbung des Papiers in feuchter Luft im Sonnenlicht als nicht durch Ozon bedingt betrachtet und der Ansicht ist, auch die Färbung des Papiers durch Terpentinöl, auf welches Sauerstoff eingewirkt hatte, beweise nicht die Ueberführung des letzteren in Ozon, da Bittermandelöl, welches doch auch Sauerstoff absorbire, das Papier ungefärbt lasse. — Ozonbildung in ausgedehnter Weise bei Einwirkung von Sauerstoff auf stickstoffhaltige Pflanzensäfte, Alkohol, Aether, flüchtige Oele u. a. nimmt Phipson (5) nach seinen Versuchen als bestätigt an. Luca (6) leitete an verschiedenen Orten längere Zeit während der Tagesstunden Luft (17000 bis 20000 Liter) über Kalium und durch Kalilösung, und fand,

(1) Compt. rend. XLIII, 388; Instit. 1856, 321. Béchamp giebt noch folgende Resultate seiner Untersuchungen an: In verdünnter Flüssigkeit und in der Kälte können Salpetersäure und Jodwasserstoffsäure zusammen existiren; salpetrige Säure wird bei Einwirkung auf Jodkalium zu Stickoxyd (NO_3, KO + KJ + 2 SO_3 = 2 [KO, SO_3] + J + NO_2); Kohlensäure treibt aus dem salpetrigs. Kali die salpetrige Säure nicht aus; Stickoxyd und Stickoxydul lassen bei Einwirkung auf wässeriges Jodkalium kein Jod frei werden. — (2) Compt. rend. XLIII, 216. — (3) Compt. rend. XLIII, 863. — (4) Compt. rend. XLIII, 762. — (5) Compt. rend. XLIII, 864. — (6) Compt. rend. XLIII, 865; Instit. 1856, 382; J. pharm. [3] XXXI, 5; Cimento IV, 268.

dafs Salpetersäure in der aus dem Kalium gebildeten Flüssigkeit und der Kalilösung enthalten war, wenn die übergeleitete Luft einem viele Pflanzen enthaltenden Raume entnommen war (auch wenn diese Luft zuvor mittelst Schwefelsäure von Ammoniak befreit war), während Salpetersäure nicht nachzuweisen war, wenn die übergeleitete Luft einem von jeder Vegetation entfernteren Ort entnommen war (auch dann nicht, wenn die Beseitigung des Ammoniakgehalts der Luft unterlassen war); er schliefst, dafs man annehmen müsse, der bei Tage von den Blättern der Pflanzen entwickelte Sauerstoff enthalte Ozon, welches die Umwandlung eines Theils des Stickstoffs der Luft in Salpetersäure bewirke.

Ozon.

Schönbein (1) machte ausführliche Mittheilungen über die Beziehungen des ozonisirten Sauerstoffs zur practischen Chemie.

Verbrennung.

Ueber die chemischen Vorgänge in der Flamme des Leuchtgases hat Landolt (2) Untersuchungen angestellt, welche sich an die von Hilgard (3) über die Rindstalgflamme und Wachsflamme ausgeführten anschliefsen. Das zu den Versuchen verwendete Steinkohlenleuchtgas wurde in einem Gasometer mittelst Schwefelkaliumlösung abgesperrt und durch die letztere von Kohlensäure und Sauerstoff befreit; aus dem Gasometer wurde es zu noch weiterer Befreiung von Kohlensäure, Sauerstoff und Wasserdampf durch Röhren geleitet, welche mit Kalilauge und mit pyrogalluss. Kali benetzte Bimssteinstücke und Chlorcalcium enthielten; dann trat es, unter einem constanten Druck von 17 Pariser Linien Wasser, in den Brenner. Dieser bestand aus einer messingenen Büchse mit einer oberen 7^{mm} weiten kreisförmigen Oeffnung, bis in welche eine fast eben so dicke, mit dem unteren Boden der Büchse

(1) Abhandl. d. naturwissensch.-technischen Commission bei d. k. bayerischen Acad. d. Wissensch. I, 173. — (2) Pogg. Ann. XCIX, 389. — (3) Jahresber. f. 1854, 287.

Verbrennung. dicht verbundene Messingröhre sich erhob, so dafs das Leuchtgas durch die feine ringförmige Spalte ausströmen konnte; durch die Messingröhre wurde eine dünne Saugröhre in die Flamme zum Ableiten des darin befindlichen Gases eingeschoben, und der Zutritt von Luft zwischen jener Röhre und der Saugröhre durch ein beide umschliefsendes Caoutchoucrohr verhindert. Das Absaugen von Gas aus der Flamme geschah mittelst eines Aspirators; das abgesaugte Gas (1 Liter in 20 bis 25 Minuten) strich durch eine Chlorcalciumröhre und mehrere Sammelröhren, welche nach Austreibung der in ihnen befindlichen atmosphärischen Luft abgeschmolzen wurden. Das in ihnen gesammelte Gas, welches stets geruchlos und frei von Rauch war, wurde analysirt; auch das in der Chlorcalciumröhre verdichtete Wasser war immer ganz rein, und es liefs sich mithin auch (da der condensirten Menge Wasser so viel Flammengas zukam, als dem Volum des aus dem Aspirator abgeflossenen Wassers entsprach) der Gehalt der Flammengase an Wasserdampf bestimmen. Die Analysen der Flammengase wie die des Leuchtgases wurden nach Bunsen's Methoden ausgeführt; da für jeden Versuch das Gasometer neu gefüllt werden mufste, war es nöthig, das zu den einzelnen Versuchen verwendete Leuchtgas wiederholt zu analysiren. Die, durch einen bis 20^{mm} über den Brenner herabreichenden Glascylinder vor Luftströmungen geschützte Flamme war frei brennend 95 bis 100^{mm} hoch, wenn Gas aus derselben abgesaugt wurde, zwischen 85 und 95^{mm} Höhe schwankend. Das Gas wurde in verschiedenen Höhen über der Ausflufsöffnung abgesaugt; folgende Tabelle giebt für jeden Versuch die Zusammensetzung des angewendeten Leuchtgases (*L*) und des aus der Flamme bei D^{mm} Höhe über der Ausflufsöffnung entnommenen Gases (*F*) in Volumprocenten.

D	0^{mm}		10^{mm}		20^{mm}		30^{mm}		40^{mm}		50^{mm}	
	L	*F*	*L*	*F*	*L*	*F*	*L*	*F*	*L*	*F*	*L*	*F*
H	39,30	20,34	41,04	12,45	44,00	2,23	44,00	4,99	41,37	3,43	41,37	2,59
C_2H_4	40,56	30,31	40,71	25,14	38,40	11,52	38,40	6,92	38,30	2,82	38,30	0,79
CO	4,95	6,59	7,64	11,71	5,73	5,71	5,73	4,68	5,56	5,26	5,56	5,45
C_4H_4	4,04	3,80	5,10	3,59	4,13	1,86	4,13	1,55	5,00	0,90	5,00	0,60
C_8H_8	3,15	2,75	2,18	2,65	3,14	1,34	3,14	1,00	4,34	0,77	4,34	0,58
O	—	0,59	—	0,65	—	0,19	—	—	—	—	—	—
N	8,00	26,40	2,75	32,20	4,23	57,25	4,23	59,18	5,43	64,01	5,43	66,59
CO_2	—	1,74	0,58	1,95	0,37	4,11	0,37	4,81	—	5,62	—	7,01
HO	—	7,48	—	9,66	—	15,79	—	16,87	—	17,19	—	16,89

Landolt erinnert daran, dafs die die Flamme unterhaltende Luft in dieselbe eintritt und der aus der Luft eingetretene Stickstoff nebst den Verbrennungsproducten, Kohlensäure und Wasserdampf, nach den oberen Theilen der Flamme hin immer mehr zunimmt. Um in die chemischen Vorgänge, welche im Innern der Flamme statt haben, genauere Einsicht zu erhalten, sucht er die relativen Luftmengen zu bestimmen, durch deren Zutritt zu einer gewissen Menge Leuchtgas sich das in verschiedenen Höhen befindliche Flammengas bildete. Er berechnet zu dem Ende aus den obigen Analysen die Quantitäten Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, welche einerseits in 100 Gewichtstheilen des ursprünglichen Leuchtgases und andererseits in 100 Gewichtstheilen des Flammengases enthalten sind, und er schliefst aus der Vergleichung der Gehalte beider Gase an demselben Element, in welchem Verhältnifs sich Leuchtgas und Luft zur Bildung von 100 Gewichtstheilen Flammengas mischten. Dieses Verhältnifs wird allerdings, je nachdem die Gehalte an dem einen oder dem anderen Element verglichen werden, manchmal für dasselbe Flammengas ziemlich abweichend gefunden; wir verweisen bezüglich der Discussion der Ursachen dieser Abweichungen auf die Abhandlung und geben hier die von Landolt als die wahrscheinlichst richtigen betrachteten Rechnungsresultate und die daraus abgeleiteten Folgerungen, und zwar diese wiederum auf Volumtheile zurückgeführt (wobei natürlich vom Einflufs der Temperatur in der Flamme

Verbrennung. abgesehen ist). Hiernach ist das Flammengas bei D^{mm} Höhe über der Ausflufsöffnung entstanden durch das Zutreten von A Vol. atmosphärischer Luft zu 100 Vol. Leuchtgas; $100 + A = M$ Volume dieser noch unverbrannten Gasmischung geben nach der Verbrennung V Volume Flammengas; A, M und V sowie die Zusammensetzung der M Volumtheile des unverbrannten Gasgemisches und der daraus entstehenden V Volumtheile des Flammengases, (bei dessen Bildung durch die Verbrennung von Wasserstoff eine Contraction stattfindet) sind in der folgenden Tabelle angegeben :

D	0^{mm}		10^{mm}		20^{mm}		30^{mm}		40^{mm}		50^{mm}	
A	27,08		45,43		172,76		227,73		335,30		381,66	
M	127,08		145,43		272,76		327,73		435,30		481,66	
V	111,41		120,09		245,96		311,37		422,59		461,23	
	M	V	M	V	M	V	M	V	M	V	M	V
H	39,30	22,66	41,04	14,95	44,00	5,49	44,00	15,54	41,37	14,50	41,37	11,95
C_2H_4	40,56	33,77	40,71	30,20	38,40	28,34	38,40	21,55	38,30	11,92	38,30	3,64
CO	4,95	7,34	7,64	14,07	5,73	14,05	5,73	14,58	5,56	22,24	5,56	25,14
C_4H_4	4,04	4,23	5,10	4,31	4,13	4,58	4,13	4,83	5,00	3,80	5,00	2,77
C_8H_8	3,15	3,06	2,18	3,18	3,14	3,29	3,14	3,11	4,34	3,25	4,34	2,68
O	5,67	0,66	9,52	0,78	36,21	0,47	47,73	—	70,28	—	79,99	—
N	29,41	29,41	38,66	38,66	140,78	140,78	184,23	184,23	270,45	270,45	307,10	307,10
CO_2	—	1,94	—	2,34	0,37	10,11	0,37	14,98	—	23,76	—	32,34
HO	—	8,34	—	11,60	—	38,85	—	52,55	—	72,67	—	75,61
	127,08	111,41	145,43	120,09	272,76	245,96	327,73	311,37	435,30	422,59	481,66	461,23

Die plötzliche Zunahme der dem Leuchtgas zutretenden Luftmenge zwischen 10 und 20^{mm} Höhe über der Ausflufsöffnung schreibt Landolt dem Einflufs des bis zu letzterer Höhe um die Flamme herabreichenden Glascylinders zu. Dafs die Kohlensäure nach den oberen Theilen der Flamme nicht in so starkem Mafse, als man erwarten sollte, zunimmt, erklärt er daraus, dafs ein Theil derselben durch die Einwirkung der in der Flamme ausgeschiedenen Kohle unter Bildung von Kohlenoxyd zersetzt wird; es beruhe hierauf auch die Zunahme des Kohlenoxyds im Flammengas von 30 bis 50^{mm} Höhe. — Die einzelnen brennbaren Gase verschwinden bei dem Aufsteigen in der Flamme nach dem Grade ihrer Verbrennlichkeit. Der Wasserstoff nimmt für zunehmende Höhen (für D = 0 bis

Verbrennung.

20^{mm}) in der Flamme am schnellsten ab (dafs für gröfsere Höhen, als D = 20^{mm}, wiederum eine Zunahme des Wasserstoffs im Flammengas beobachtet wurde, erklärt Landolt aus der Einwirkung der freien Kohle auf den Wasserdampf); etwas langsamer verschwindet das Sumpfgas und noch langsamer die schweren Kohlenwasserstoffe, welche sich bis gegen 40^{mm} Höhe in der Flamme fast unverändert erhalten und deren Verbrennung erst in den oberen Theilen der Flamme vor sich geht.

Wir verweisen bezüglich der, ziemlich unsicheren Berechnungen, welche Temperaturen sich für die verschiedenen Höhen der Flamme aus der Zusammensetzung der hier befindlichen Flammengase ableiten, auf die Abhandlung. — Bei photometrischen Bestimmungen, welche Lichtstärke den verschiedenen Theilen der Gasflamme zukommt, fand Landolt, dafs der am stärksten leuchtende Theil der Flamme etwas über der Stelle liegt, wo der dunkle Kegel aufhört; bei einer 100^{mm} hohen Gasflamme, in welcher der dunkle Kegel bis zu ungefähr 65^{mm} reichte, lag der am stärksten leuchtende Theil bei 70^{mm} Höhe, und die Lichtstärke dieses Theils = 100 gesetzt, ergab sich die von anderen Theilen der Flamme am Rande (J_r) oder in der Mitte (J_m) derselben bei D^{mm} Höhe über dem Brenner :

D	80^{mm}	70^{mm}	60^{mm}	50^{mm}	40^{mm}	80^{mm}
J_r	66	100	77	47	20	4
J_m	66	100	59	24	5	—

Wasserstoff.

G. Osann (1) hat weitere Versuche mitgetheilt, als Bestätigung für seine Ansicht (2), dafs der durch Electrolyse ausgeschiedene Wasserstoff sich in einer besonderen, im Vergleich zu dem gewöhnlichen Wasserstoffgas activeren Modification befinde. Er ist ferner der Ansicht, Platin besitze die Eigenschaft, Sauerstoffgas und Wasserstoffgas

(1) Pogg. Ann. XCVII, 327; XCVIII, 181; ferner J. pr. Chem. LXIX, 1. — (2) Jahresber. f. 1858, 316; f. 1854, 286 f.; f. 1855, 292.

bei Berührung mit denselben in die activen Modificationen überzuführen, und hierauf beruhe sein Vermögen, die Verbindung beider Gase einzuleiten.

Wasser. Löslichkeit.

Kremers (1) hat, im Anschlufs an seine früheren Untersuchungen (2), weitere Mittheilungen gemacht über die Löslichkeit einiger Salze und die Siedepunkte gesättigter Lösungen. Er hat die Bestimmung der Löslichkeit mehrerer Salze für verschiedene Temperaturen wiederholt und jetzt, um Uebersättigung der Lösungen zu vermeiden, die vorher in Berührung mit dem Salz stärker erwärmte Lösung bis zu der Versuchstemperatur abkühlen lassen und sie dann bei dieser etwa 1 Stunde lang in Berührung mit den abgesetzten Krystallen unter Schütteln erhalten; dann wurde die Lösung durch ein möglichst bei derselben Temperatur gehaltenes Filter filtrirt und der Salzgehalt im Filtrat bestimmt. Die Resultate dieser wiederholten Bestimmungen und die jetzt für einige früher noch nicht untersuchten Salze erhaltenen Löslichkeiten sind in folgenden Tabellen zusammengestellt, wo die Zahlen die Gewichtstheile Wasser ausdrücken, welche zur Lösung von 1 Gewichtstheil wasserfreien Salzes bei den angegebenen Temperaturen nöthig sind.

	NaO, ClO_5	NaO, BrO_5	KO, BrO_5	KO, JO_5	NaO, JO_5	BaO, ClO_5
0°	1,22	3,63	32,13	21,11	39,75	4,38
20	1,01	2,61	14,44	12,29	11,03	2,70
40	0,81	1,99	7,55	7,76	6,95	1,92
60	0,68	1,60	4,39	5,40	4,79	1,29
80	0,57	1,32	2,95	4,02	3,61	1,02
100	0,49	1,10	2,01	3,10	2,95	0,79

	NaBr	NaJ	KBr	KJ	BaBr
0°	1,29	0,68	1,87	0,79	1,02
20	1,13	0,56	1,55	0,70	0,96
40	0,96	0,48	1,34	0,63	0,88
60	0,90	0,39	1,18	0,57	0,81
80	0,89	0,33	1,07	0,53	0,74
100	0,87	0,32	0,98	0,51	0,67
120	—	0,31	—	—	—
140	—	0,30	—	—	—

(1) Pogg. Ann. XCVII, 1; XCIX, 25; ferner Pogg. Ann. XCIX, 58. — (2) Jahresber. f. 1852, 14. 305; f. 1853, 317; f. 1854, 294; f. 1855, 293.

Wasser. Löslichkeit.

LiCl		LiO, CO_2		LiO, NO_5		NaO, SO_3		NaO, S_2O_2	
0° :	1,57	13° :	180	0° :	2,07	0° :	7,07	0° :	2,01
20	1,24	102	128,5	20	1,32	20	3,49	20	1,44
65	0,96			40	0,59	40	2,02	40	0,96
95	0,77			70	0,51			60	0,52
140	0,72			100	0,44				
160	0,69			110	0,39				

Es sieden die gesättigten Lösungen (1)

von	NaO, JO_5	NaO, BrO_5	NaO, NO_5	NaO, ClO_5
bei	102°	109°	122°	132°

von	KO, JO_5	KO, BrO_5	KO, ClO_5	KO, NO_5
bei	102°	104°	105°	118°

von	NaCl	NaBr	NaJ	KCl	KBr	KJ
bei	109°	121°	141°	110°	112°	119°

Bezüglich Kremers' Betrachtungen über die Regelmäfsigkeiten in den Löslichkeitscurven der Salze müssen wir auf die Abhandlungen verweisen.

F. Pfaff (2) hat einige Versuche darüber ausgeführt, welche Mengen verschiedener Salze aus einem Gemenge derselben durch Wasser gelöst werden. Alle Löslichkeitsbestimmungen wurden für 0° angestellt und die mögliche Bildung übersättigter Lösungen vermieden. Nach Pfaff's Bestimmungen lösen 100 G.-Th. Wasser bei 0° 5,155 G.-Th. NaO, SO_3, 28,067 G.-Th. MgO, SO_3 und 15,107 G.-Th. CuO, SO_3, wenn es mit den einzelnen Salzen in Berührung

(1) Nach Kremers' Beobachtung kann bei dem Einkochen einer noch nicht gesättigten Salzlösung eine Uebersättigung derselben eintreten, so dafs die Flüssigkeit einen um 1 bis 2° höheren Siedepunkt erreicht, als der der normal gesättigten Lösung entsprechende ist; bei fortgesetztem Kochen scheidet sich dann plötzlich eine gröfsere Menge von Krystallen aus, und die Temperatur der Flüssigkeit sinkt in diesem Augenblick auf den Siedepunkt der normal gesättigten Lösung, bei welchem sie dann auch bei weiterem Einkochen constant bleibt. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCIX, 224; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 801; J. pr. Chem. LXX, 140. Frühere Versuche hierüber vgl. in L. Gmelin's Handb. d. Chemie, 4. Aufl., I, 524 ff.

Wasser. Löslichkeit.

ist; in Berührung mit einem Gemenge von Kupfervitriol und Glaubersalz aber 8,038 G.-Th. CuO, SO_3 und 6,311 G.-Th. NaO, SO_3, in Berührung mit einem Gemenge von Bittersalz und Glaubersalz 15,306 G.-Th. MgO, SO_3 und 13,086 G.-Th. NaO, SO_3, in Berührung mit einem Gemenge von Bittersalz und Kupfervitriol 23,914 G.-Th. MgO, SO_3 und 6,559 G.-Th. CuO, SO_3; in Berührung mit einem Gemenge der drei Salze endlich 7,169 G.-Th. CuO, SO_3, 21,319 G.-Th. MgO, SO_3 und 6,830 G.-Th. NaO, SO_3. Es zeigt sich nur für das schwefels. Natron eine Erhöhung, für das schwefels. Kupferoxyd und die schwefels. Magnesia aber eine Erniedrigung der Löslichkeit durch die gleichzeitige Lösung der anderen Salze. Schwefels. Kali ergab bei Anwesenheit der anderen Salze vermehrte Löslichkeit; aus einem Gemenge von schwefels. Kali und schwefels. Natron löste Wasser mehr von beiden Salzen, als der Löslichkeit eines jeden für sich entspricht. Pfaff erörtert noch, wie ungegründet hiernach die Voraussetzung ist, dafs aus einem Salzgemenge durch Wasser vorzugsweise die für sich am löslichsten Salze fortgeführt werden, und er fand auch, dafs, wenn Wasser auf Salzgemenge nicht bis zum Sättigen des ersteren einwirkt, keineswegs immer diejenigen Salze am leichtesten oder raschesten gelöst werden, welche für sich in der gröfsten Menge gelöst werden, und dafs auch in einer solchen nicht gesättigten Lösung das Verhältnifs der gelösten Salze ein anderes ist, als in einer gesättigten (aus Gemengen von schwefels. Natron mit den anderen oben genannten Salzen wurde das erstere unter diesen Umständen vorzugsweise gelöst).

F. Mohr (1) hat besprochen, dafs die Löslichkeit eines Körpers nicht allein von seiner Verwandtschaft zum Lösungsmittel, sondern auch von seiner Anziehbarkeit zu festen Theilen seiner selbst und anderer Körper abhängig

(1) Ann. Ch. Pharm. C, 55.

ist. Er erörtert unter diesem Gesichtspunkte, dafs schwer lösliche oder selbst (wenn einmal in den festen Zustand übergegangen) unlösliche Körper, wenn in einer Flüssigkeit gebildet, einige Zeit in derselben aufgelöst bleiben können, bis ein Theil von ihnen sich abscheidet, wo die Flächenwirkung dieses Theils die raschere Abscheidung des noch gelösten bewirkt, sowie auch, dafs ein in einer Flüssigkeit sich bildender Niederschlag durch seine Flächenwirkung eine Substanz im festen Zustand auf sich niederschlagen und, ohne mit ihr eine chemische Verbindung einzugehen, ausscheiden kann, die bei Abwesenheit jenes Niederschlags gelöst bleiben würde.

Wasser. Löslichkeit.

H. M. Witt (1) hat an den Anstalten zu Chelsea und Kingston, wo in London zur Vertheilung kommendes Wasser durch Filtration gereinigt wird, und durch Versuche im Kleinen Untersuchungen angestellt über das Vermögen von Sand und Kohle, Substanzen aus ihrer Lösung in Wasser auszuscheiden. Er kommt zu dem Resultate, Sand, Kohle und andere poröse Körper können aus durchfiltrirenden Flüssigkeiten nicht nur die suspendirten Beimengungen, sondern auch in Lösung befindliche Salze ausscheiden; Kohle besitzt in besonders hohem Grade das Vermögen, organische Substanzen aus der wässerigen Lösung zu entfernen, aber Sand zeigt gleichfalls diese Wirkung, wenn auch in geringerem Grade; durch beide Körper wird eine um so gröfsere Menge aufgelöster Substanzen ausgeschieden, je reicher, mindestens bis zu einer gewissen Grenze, die Flüssigkeit daran ist.

Bor.

Das Bor war bisher nur in dem amorphen Zustand, durch Einwirkung von Kalium auf Borsäure, Fluorbor oder Fluorborkalium, erhalten worden. Nach Wöhler und

(1) Phil. Mag. [4] XII, 28; J. pr. Chem. LXX, 184. Schon früher (Pogg. Ann. XXIV, 600) hatte Wagenmann angegeben, dafs bei dem Filtriren von Essig oder verdünntem Weingeist durch reinen Quarzsand zuerst fast reines Wasser ablaufe.

Bor. H. Sainte-Claire Deville (1) läfst sich das Bor auch krystallisirt erhalten, und zwar in zweierlei Modificationen, welche sie als diamantartige und als graphitartige bezeichnen. Werden 80 Grm. Aluminium in dicken Stücken und 100 Grm. geschmolzene und zerkleinerte Borsäure in einem Kohlentiegel, der seinerseits in einen Graphittiegel gesetzt ist, in einem gut ziehenden (Nickelschmelzhitze leicht hervorbringenden) Windofen während 5 Stunden möglichst stark erhitzt, so findet man nach dem Erkalten des Tiegels bei dem Zerschlagen desselben zwei deutlich getrennte Schichten, deren eine glasig ist und aus Borsäure und Thonerde besteht, während die andere metallartig, blasig und eisengrau aussieht und mit leicht erkennbaren kleinen Krystallen von Bor besetzt ist. Die letztere Schichte, welche aus Aluminium besteht das von krystallisirtem Bor ganz durchdrungen ist, wird zur Auflösung des Aluminiums mit siedender, mäfsig concentrirter Natronlauge behandelt, und das rückständige Bor durch kochende Salzsäure von Eisen und durch eine Mischung von Flufssäure und Salpetersäure von den letzten Spuren Silicium befreit. Das so erhaltene Bor enthält noch Thonerdeplättchen beigemengt, deren Entfernung nur durch mechanisches Auslesen derselben gelang; es ist diamantartiges Bor, dem nur wenig graphitartiges beigemengt ist, welches letztere sich, da es in Wasser suspendirt bleibt, von dem ersteren leicht trennen läfst. Das diamantartige Bor bildet durchsichtige Krystalle, deren honiggelbe oder granatrothe Färbung wahrscheinlich nur auf unwesentlichen Beimischungen beruht; es wurde zuerst nur in verwickelt zusammengesetzten Verwachsungen zahlreicher kleiner Krystallindividuen erhalten; sein Glanz und Lichtbrechungsvermögen ist nur dem des Diamants vergleichbar; es gehört zu den härtesten Körpern, da es den Corund leicht ritzt und selbst den Dia-

(1) Compt. rend. XLIII, 1088; Instit. 1856, 425; Ann. Ch. Pharm. CI, 113; Dingl. pol. J. CXLIII, 271; J. pr. Chem. LXX, 344.

mant angreift. Es ist in der Hitze des Knallgasgebläses nicht schmelzbar, widersteht auch bei starkem Erhitzen der Einwirkung des Sauerstoffes, wird aber bei der Temperatur, bei welcher der Diamant verbrennt, oberflächlich oxydirt, wo die sich bildende Borsäureschichte dann die Krystalle vor weiterer Oxydation schützt; in Chlorgas zum Rothglühen erhitzt verbrennt es aber zu Chlorbor. Zwischen zwei Platinblechen mittelst des Löthrohrs erhitzt bildet es schmelzbares Borplatin. Das diamantartige Bor wird durch Säuren oder Mischungen derselben bei keiner Temperatur angegriffen; nur durch saures schwefels. Kali wird es bei starker Rothglühhitze, unter gleichzeitiger Entwickelung von schwefliger Säure, zu Borsäure oxydirt. Siedende concentrirte Aetznatronlösung greift es nicht an, aber Natronhydrat und kohlens. Natron lösen es bei Rothglühhitze langsam auf; salpeters. Kali scheint bei dieser Temperatur nicht merklich auf es einzuwirken. — Das graphitartige Bor entsteht in geringer Menge, wie oben angegeben, bei der Darstellung des diamantartigen. Leicht erhält man es, indem man Fluorborkalium mit Aluminium behandelt und als Flufsmittel ein Gemenge von gleichen Theilen Chlorkalium und Chlornatrium zusetzt; man erhält hierbei kleine Massen von Boraluminium, welche bei dem Auflösen in Salzsäure graphitartiges Bor hinterlassen. Die Blättchen des letzteren sind oft hexagonal, etwas röthlich, und haben den Glanz und die Form des natürlichen Graphits; sie sind immer undurchsichtig. — Das amorphe Bor bildet sich bei der Darstellung des diamantartigen dann, wenn ein kleines Aluminiumkügelchen sich mit einer grofsen Menge von Borsäure zusammen befindet, wo das Bor nicht in dem Maſse, als es frei wird, sich in dem Aluminium löst; nach der Einwirkung der Natronlauge und der Säuren bleibt alsdann amorphes Bor als hell-chocoladebraune Masse mit den schon früher für reducirtes Bor angegebenen Eigenschaften. Wird das amorphe Bor auf einem Filter gesammelt, so verbrennt das dem Filter anhängende Bor nach

dem Trocknen des Papiers bei dem Anzünden desselben sehr leicht und mit starkem Glanz; graphitartiges Bor widersteht unter denselben Umständen der Verbrennung. — Wöhler und Deville heben hervor, wie die Existenz dieser verschiedenen Modificationen des Bors und die Analogie, welche es in ihnen mit den verschiedenen Modificationen des Kohlenstoffes zeigt, es an die Seite des letzteren Elements stellen. Weiter fortgesetzte Untersuchungen dieser Chemiker über das Bor gehören dem nächsten Jahresberichte an.

Phosphor. Verbesserungen in der Fabrikation des Phosphors, nach welchen aus den Knochen eine gröfsere Menge Phosphor als bisher und aufserdem der darin enthaltene Leim gewonnen wird, hat H. Fleck (1) angegeben. — E. Nicklès (2) empfiehlt, zur Reinigung des rothen amorphen Phosphors von beigemengtem gelbem die Verschiedenheit der spec. Gewichte dieser beiden Modificationen zu benutzen. Er bringt in die Retorte, in welcher der Phosphor durch Erhitzen in die rothe Modification übergeführt wurde, etwas Schwefelkohlenstoff, befördert die Ablösung der Phosphormasse von den Wandungen der Retorte durch Eintauchen derselben in laues Wasser, setzt dann Chlorcalciumlösung von 38 bis 40° Baumé zu (deren spec. Gewicht zwischen dem des rothen und dem des gelben Phosphors liegt) und schüttelt während 10 Minuten, wo sich der spec. schwerere rothe Phosphor unten in der Salzlösung hält, während der leichtere gelbe in ihr aufsteigt und sich in dem aufschwimmenden Schwefelkohlenstoff löst. Enthalte der rothe Phosphor nur ¼ seines Gewichts an gelbem beigemengt, so ge-

(1) Aus dessen Schrift : Verbessertes Verfahren der Phosphorfabrikation, Leipzig 1855 in Polytechn. Centralbl. 1856, 681; Dingl. pol. J. CXL, 389; Chem. Centr. 1856, 424. — (2) Compt. rend. XLII, 646; Instit. 1856, 142; J. pharm. [3] XXIX, 334; Dingl. pol. J. CXL, 229; J. pr. Chem. LXIX, 274; Chem. Centr. 1856, 574; Sill. Am. J. [2] XXII, 244.

nüge eine einmalige derartige Behandlung, ihn vom letzteren zu befreien; im anderen Falle sei die Lösung des Phosphors in Schwefelkohlenstoff abzugiefsen und nach Zusatz von reinem Schwefelkohlenstoff das Verfahren zu wiederholen.

S. g. phosphatische Säure.

Pagels (1) hat untersucht, ob die durch langsame Verbrennung des Phosphors an der Luft entstehende s. g. phosphatische Säure phosphorige Säure und Phosphorsäure in bestimmtem Verhältnifs enthalte. Er fand (die phosphorige Säure wurde aus der Menge des Quecksilberchlorürs bestimmt, welche aus Quecksilberchlorid gebildet wurde) auf 1 G.-Th. phosphoriger Säure in länger bereiteter phosphatischer Säure 2,1 bis 3, in frisch bereiteter 2,8 bis 3 G.-Th. Phosphorsäure. Er tritt der Ansicht bei, die s. g. phosphatische Säure sei nur eine Mischung der genannten Säuren (bezüglich deren Sauerstoffgehalt und Atomverhältnifs seine Schlufsfolgerungen irrig sind), in welcher die phosphorige Säure sich zuerst rasch, bei einem gewissen Gehalt der Flüssigkeit an Phosphorsäure aber nur langsam höher oxydire — Schönbein (2) fand, dafs die bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in feuchter Luft entstehende saure Flüssigkeit aufser kleinen Spuren von Salpetersäure auch deutlich erkennbare Mengen ozonisirten Sauerstoffs enthält; der Gehalt an letzterem verschwindet bei längerem Stehen der Flüssigkeit, rascher bei dem Erhitzen derselben, oder unter dem Einflufs des Lichtes, oder bei dem Schütteln mit Platinmohr oder mit leicht oxydirbaren Substanzen.

Phosphoroxychlorid.

W. Casselmann (3) hat Untersuchungen über das Verhalten des Phosphoroxychlorids zu anderen Substanzen ausgeführt, in der Absicht, Anhaltspunkte zu gewinnen, welche über die Constitution der s. g. Oxychloride entscheiden lassen könnten. Versuche, in dem Phosphoroxy-

(1) J. pr. Chem. LXIX, 24. — (2) Pogg. Ann. XCIX, 473. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCVIII, 213; im Ausz. J. pr. Chem. LXIX, 19; Chem. Centr. 1856, 545.

Phosphoroxychlorid.

chlorid PO_2Cl_3 durch Einwirkung von Chlormetallen den Sauerstoff gegen Chlor auszuwechseln und jene Verbindung in PCl_5 überzuführen, erreichten dieses Ziel nicht; er fand hingegen, dafs das Phosphoroxychlorid mit vielen Chlormetallen Verbindungen einzugehen im Stande ist. Bezüglich einer solchen schon früher (1) beschriebenen Verbindung $2 SnCl_2 + PO_2Cl_3$ hat er jetzt genauere Angaben über die Reindarstellung und die Analyse gemacht. — Wird Chloraluminium mit Phosphoroxychlorid in ein Röhrchen eingeschlossen, so bildet sich eine weifse Masse, die sich bei dem Erwärmen in dem überschüssigen Phosphoroxychlorid auflöst; bei langsamem Erkalten dieser Lösung krystallisirt die Verbindung von Chloraluminium mit Phosphoroxychlorid in klaren farblosen Nadeln aus. Von dieser läfst sich das überschüssige Phosphoroxychlorid abdestilliren (vollständig nur bei anhaltendem starkem Erhitzen in einem Strom von trockener Luft); sie ist $Al_2Cl_3 + PO_2Cl_3$, schmilzt bei 165° und erstarrt krystallinisch, siedet noch unter der Glühhitze und läfst sich in Dampfform ohne Zersetzung durch glühende Röhren leiten, zieht an der Luft Wasser an und zerfliefst, und löst sich in Wasser unter starker Erhitzung und Bildung von Thonerde, Salzsäure und Phosphorsäure. — Wird geschmolzenes Chlormagnesium mit Phosphoroxychlorid in eine Röhre eingeschlossen und diese bei 100° erhalten, so zerfällt ersteres allmälig und eine Verbindung geht, doch nur sehr langsam, vor sich (auch stärkere Erwärmung beschleunigt die Bildung der Verbindung nicht). Die so entstehende Verbindung löst sich nicht oder nur unerheblich im überschüssigen Phosphoroxychlorid; von diesem durch längeres Erhitzen auf 150° in einem Strom trockener Luft befreit ergab sie die Zusammensetzung $2 MgCl + PO_2Cl_3$; sie ist geruchlos, zieht aus der Luft rasch Feuchtigkeit an und zerfliefst, wird durch viel Wasser unter starker Erhitzung zersetzt, wird in schwacher Glühhitze zu

(1) Jahresber. f. 1854, 360.

Phosphoroxychlorid.

Phosphoroxychlorid und Chlormagnesium zerlegt. — Bei Destillation von Phosphoroxychlorid mit Chlorzink, so dafs das Verflüchtigte stets wieder auf das geschmolzene Chlormetall zurückfliefst, scheiden sich allmälig in der abgekühlten Vorlage weifse rhombische Tafeln ab, welche auch erhalten werden, wenn man die Dämpfe von Phosphoroxychlorid über nicht bis zum Sieden erhitztes geschmolzenes Chlorzink hinstreichen und sich in einer Vorlage verdichten läfst; diese Krystalle, welche aus Phosphoroxychlorid und Chlorzink zu bestehen scheinen, bilden sich nur schwierig und in geringer Menge. Chlorzink mit Phosphoroxychlorid in eine Glasröhre eingeschmolzen zeigt selbst nach langem Erwärmen auf 100° keine Veränderung. — Auf Chlorkupfer wirkt Phosphoroxychlorid auch in der Hitze nicht ein. Quecksilberchlorid mit Phosphoroxychlorid in Röhren eingeschlossen bedeckt sich bei längerem Erwärmen auf 100° mit farblosen Krystallen; Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorbaryum verwandeln sich in gallertartige Massen.

Mit Metalloxyden zersetzt sich das Phosphoroxychlorid unter Bildung von phosphors. Metalloxyd und Chlormetall. Casselmann ist der Ansicht, dafs man es hiernach nicht als Phosphorsäure betrachten könne, deren Sauerstoffgehalt theilweise durch Chlor vertreten ist; wohl aber berechtige die Existenz analoger Verbindungen des Chlorphosphors PCl_5 und des Phosphoroxychlorids (1), letzteres als Chlorphosphor anzusehen, in welchem 2 Cl durch 2 O vertreten seien; in ihm sei Phosphor einerseits mit Sauerstoff und Chlor andererseits verbunden anzunehmen, nicht aber das Chlor einerseits mit dem von Gerhardt angenommenen Radical PO_2 andererseits. Zur Prüfung der letzteren Annahme hat Casselmann Versuche angestellt, dieses Radical, falls es in dem Phosphoroxychlorid enthalten sei, durch Einwirkung von Zink auf das letztere zu isoliren;

(1) Vgl. Jahresber. f. 1854, 361.

Phosphoroxychlorid.

er fand, dafs bei der zwischen beiden Körpern bald eintretenden und durch längeres Erwärmen der Röhre, in welche sie eingeschmolzen waren, auf 100° unterstützten Einwirkung Chlorzink, Zinkoxyd und freier Phosphor entstehen. (Wird Chlorphosphor PCl_3 mit Zink in einer zugeschmolzenen Röhre gegen 100° erhitzt, so beginnt bald eine stets zunehmende Ausscheidung von Phosphor; vollständige Zersetzung erfolgt indessen nur sehr langsam. Ein Gemenge von Chlorphosphor PCl_5 und Zink giebt unter denselben Umständen Phosphor, Phosphorzink und Chlorzink.)

Casselmann untersuchte auch die Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf Chromoxychlorid CrO_2Cl. Beide Substanzen zeigten in Glasröhren eingeschmolzen schon bei gewöhnlicher Temperatur bald Einwirkung und Ausscheidung eines festen schwarzen Körpers, und nach längerem Erhitzen auf 100° wurde fast die ganze Masse fest und der leere Raum der Röhren war durch Chlor intensiv gelb gefärbt. Nach der Untersuchung der schwarzen Masse, welche nach dem Oeffnen der Röhren, Entweichen des Chlors und Verjagen des überschüssigen Chromoxychlorids durch Ueberleiten von trockener Luft bei 150° rückständig blieb, drückt Casselmann die bei Einwirkung jener Substanzen vor sich gehende Einwirkung aus durch die Gleichung:

$$5\ PO_2Cl_3 + 12\ CrO_2Cl = 18\ Cl + 5\ PO_5 + 3\ Cr_2O_3 + 3\ Cr_2Cl_3.$$

Phosphormetalle.

Hvoslef (1) hat Mittheilungen über einige Phosphormetalle gemacht. — Als fein zertheiltes Eisen (aus Eisenoxyd durch Wasserstoff reducirt) in Phosphordampf, der durch Ueberleiten von Wasserstoffgas über siedenden Phosphor zugeführt wurde, bis zu schwachem Glühen erhitzt wurde, bildete sich unter Feuererscheinung *Phosphoreisen*, welches grau und schwach zusammengesintert, nicht magnetisch,

(1) Ann. Ch. Pharm. C, 99; Chem. Centr. 1857, 89; J. pr. Chem. LXX, 149; vgl. Schrötter's Beobachtungen im Jahresber. f. 1849, 246.

Phosphormetalle.

der Formel Fe_2P entsprechend zusammengesetzt war; es wurde durch Salzsäure oder Salpetersäure nicht angegriffen; beim Erhitzen verbrannte es mit Phosphorflamme. Unter einer Boraxdecke auf Gufseisenschmelzhitze erhitzt liefs es Phosphor entweichen; es blieb ein wohlgeflossener, dunkeleisenfarbener, sehr spröder und feinkörnigen Bruch zeigender, nicht magnetischer Regulus von 6,28 spec. Gew., welcher gleichfalls durch Salzsäure oder Salpetersäure nicht angegriffen wurde und dessen Zusammensetzung der Formel Fe_6P entsprach. — Phosphordämpfe vereinigten sich mit schwachglühendem dünnem Kupferblech unter lebhafter Feuererscheinung zu matt grauem, zusammengesintertem *Phosphorkupfer* Cu_4P, welches unter einer Boraxdecke in einem Windofen erhitzt zu einem silberweifsen und politurfähigen, sehr spröden Regulus von 6,59 spec. Gew. und der Zusammensetzung Cu_6P schmolz. — Als das durch Erhitzen von phosphors. Natron-Ammoniak erhaltene Salz mit Zinkspähnen gemengt in einer beschlagenen Glasretorte allmälig zum Glühen erhitzt wurde, ging zuerst etwas Phosphor über, und in der Retorte fand sich nach dem Erkalten an den Wandungen und auf der geschmolzenen Masse eine geringe Menge eines gelbrothen wolligen Sublimats mit einzelnen gröfseren durchsichtigen gelbrothen Krystallen von *Phosphorzink*, welche letzteren luftbeständig waren, bei Luftabschlufs erhitzt sich schwarz und beim Erkalten wieder roth färbten, bei stärkerem Erhitzen Phosphor abgaben, durch Salzsäure nicht angegriffen wurden, und an der Luft erhitzt mit weifser leuchtender Flamme verbrannten; die übrige zu einem schwarzen Kuchen geschmolzene Masse hinterliefs nach dem Auskochen mit Salzsäure ein aus grauen metallglänzenden Blättchen bestehendes krystallinisches Pulver von der Zusammensetzung ZnP, welches in einer Röhre erhitzt Phosphor abgab, an der Luft erhitzt mit Flamme verbrannte. Dasselbe graue und nicht das rothe (den Phosphor vielleicht in der rothen Modification enthaltende) Phosphorzink wurde auch durch

Phosphormetalle.

Erhitzen von wasserfreiem Chlorzink mit Phosphorbaryum und Behandeln der Masse mit Salzsäure erhalten. Bei dem Erhitzen eines Gemenges von 2 Aeq. Zinkoxyd, 1 Aeq. Phosphorsäure und 7 Aeq. Kohle in einer Thonretorte zu starkem Glühen entwickelte sich selbstentzündliches phosphorhaltiges Kohlenoxydgas, und im Hals der Retorte condensirte sich ein dichtes, theilweise krystallisirtes, dunkelstahlfarbenes, sprödes Phosphorzink von der Zusammensetzung Zn_3P, welches sich in Salzsäure unter Entwickelung von nicht selbst entzündlichem, eigenthümlich riechendem Phosphorwasserstoffgas löste. Bei dem Glühen von Zinkoxyd in Phosphorwasserstoffgas wurde grauschwarzes pulveriges, in Salzsäure unlösliches Phosphorzink erhalten. Zinkoxyd in Phosphordampf geglüht gab eine schwarze, sehr krystallinische Masse, welche stellenweise etwas rothes Phosphorzink enthielt und bei dem Behandeln mit Salzsäure selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickelte, während ein krystallinisches Phosphorzink ungelöst blieb. Phosphorwasserstoffgas wirkt nicht auf eine Lösung von essigsaurem Zinkoxyd ein; Phosphorzink bildet sich auch nicht bei dem Schmelzen von Phosphor in einer Lösung desselben Salzes oder in einer Lösung von Zinkoxyd in Natronlauge. — Messing mit wasserfreier Phosphorsäure und Kohlenpulver unter einer Boraxdecke geschmolzen gab einen wohlgeflossenen, bläulichweißen spröden Regulus von blätterig-krystallinischem Bruch und einer der Formel $10 Cu_6P + Zn_6P$ nahe entsprechenden Zusammensetzung.

Schwefel.

Ch. Sainte-Claire Deville (1) hat seine Untersuchungen über verschiedene Modificationen des Schwefels ausführlicher veröffentlicht. Die hauptsächlichsten Resultate sind nach vorläufigen Mittheilungen schon früher (2) in diesen Jahresberichten besprochen worden. Wir führen hier zur Vervollständigung noch Folgendes an. Nach De-

(1) Ann. ch. phys. [3] XLVII, 94. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 366; f. 1852, 335 f.

ville's Bestimmungen beginnt der geschmolzene Schwefel bei 140 bis 150° zähflüssiger zu werden und sich dunkler zu färben, bei 220° etwa ist er am dickflüssigsten und röthlich, gegen 240° beginnt er wieder dünnflüssiger zu werden und sich rothbraun zu färben, und bis gegen 340° (der Grenze der Versuchstemperaturen) nimmt dann die Beweglichkeit der Flüssigkeit zu. Der bis auf 140° erhitzte Schwefel giebt in Wasser von 0° gegossen nur spröde Kügelchen von der gewöhnlichen Farbe des Schwefels; erst wenn der Schwefel auf 150° erhitzt war, zeigt er bei dem Eingiefsen in solches Wasser Bildung von Fäden, die indessen unmittelbar nach ihrer Entstehung spröde sind; war der Schwefel auf 200° erhitzt, so behalten die Fäden den weichen Zustand während kurzer Zeit; der bei 240° oder darüber ausgegossene Schwefel giebt die weichste und ihre Zähigkeit am längsten behaltende Masse. — Den namentlich bei dem Behandeln des weichen Schwefels mit Schwefelkohlenstoff rückständig bleibenden s. g. unauflöslichen (nämlich in Schwefelkohlenstoff) Schwefel betrachtet Deville als verschieden von dem eigentlichen zähen Schwefel; der erstere wird bei gewöhnlicher Temperatur auch nach langer Zeit nicht krystallinisch und in Schwefelkohlenstoff löslich, und scheint bei dem Uebergang in rhombischen Schwefel, z. B. durch längeres Erwärmen auf 100°, Wärme zu binden, während der zähe Schwefel dabei Wärme frei werden läfst.

Baudrimont (1) beobachtete, dafs, wenn man frischbereiteten weichen Schwefel mit Terpentinöl in ein Glasgefäfs eingeschlossen stehen läfst, der weiche Schwefel nach 5 bis 6 Tagen undurchsichtig geworden und, wie auch die Wandungen des Gefäfses, mit kleinen Krystallen von rhombischem Schwefel überzogen ist. Er erklärt die Erschei-

(1) J. pharm. [3] XXIX, 434; Compt. rend. XLII, 808; J. pr. Chem. LXIX, 253.

Schwefel. nung daraus, daſs der weiche Schwefel in Terpentinöl gelöst sich in schwerer löslichen rhombischen Schwefel umwandle. Nach directen Bestimmungen lösen 100 Th. Terpentinöl bei 15° 1,026 weichen und 0,630 gewöhnlichen Schwefel, bei 100° 4,084 weichen und 3,400 gewöhnlichen Schwefel. Daſs die Löslichkeit des weichen Schwefels der des gewöhnlichen bei höherer Temperatur näher kommt, als bei niedrigerer, beruht seiner Ansicht nach darauf, daſs bei der ersteren der weiche Schwefel in gewöhnlichen übergeht.

Magnus (1) hatte bei seinen Untersuchungen über den Einfluſs wiederholten starken Erhitzens und Abkühlens auf den Schwefel zwei in dieser Art entstehende Zustände dieses Körpers als schwarzen und rothen Schwefel unterschieden. — Mitscherlich (2) hat mitgetheilt, daſs er den Schwefel in diesen Zuständen nicht erhielt, wenn derselbe von jeder Spur Fett befreit angewendet wurde. Nach seinen Versuchen geht der Schwefel, wenn mit etwas Fett bis zum Dickflüssigwerden erhitzt, mit demselben eine Verbindung von höchst intensivem Färbungsvermögen ein, welche sich in flüssigem Schwefel löst und ihn roth färbt. Wird 1 Th. Fett (Talg, Butter, Baumöl o. a.) mit 500 Th. Schwefel bis zum Siedepunkt des letzteren erhitzt und die Masse in kaltes Wasser ausgegossen, so zeigt der Schwefel in dickeren Schichten schwarze Färbung und ist er nur noch in dünnen Schichten mit tief-rubinrother Farbe durchscheinend. Die Krystalle, welche sich bei dem Erstarren von Schwefel bilden, der vorher mit $^1/_{3000}$ Talg bis zum Kochen erhitzt wurde, sind durch die beigemengte rothe

(1) Jahresber. f. 1854, 303; auch Ann. ch. phys. [3] XLVII, 194. Auch Deville (in der S. 286 angef. Abhandl.) beobachtete, daſs durch wiederholtes starkes Erhitzen und rasches Abkühlen, nicht durch einmaliges, der Schwefel chocoladebraune Färbung annimmt und dann dauernd behält. — (2) J. pr. Chem. LXVII, 369; Ann. Ch. Pharm. CI, 58; Chem. Centr. 1856, 353; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VI, 260; Arch. ph. nat. XXXII, 232.

Verbindung mit rubinrother Farbe durchscheinend; die noch geschmolzene Masse sieht röthlich aus und giebt, noch heifs ausgegossen, eine tief-rubinrothe zähe Masse. Die färbende Verbindung löst sich bei der Behandlung des Schwefels in Schwefelkohlenstoff etwas auf, und läfst die Schwefellösung und einzelne Stellen der aus ihr sich abscheidenden Schwefelkrystalle roth gefärbt sein. Sie wird bei dem Siedepunkt des Schwefels noch nicht zersetzt, ist aber nicht destillirbar; wird Schwefel, welchem sie beigemengt ist, destillirt, so bleibt eine geringe Menge eines kohligen Rückstandes. Zur Beobachtung der wahren Farbe des festen und des flüssigen Schwefels mufs man nach Mitscherlich die äufseren Schichten von Schwefelstangen, ohne diese mit der Hand zu berühren, abschlagen und die inneren Parthieen in ein vorher ausgeglühtes Gefäfs eintragen; der Schwefel kann dann beliebig oft zum Kochen erhitzt und rasch erkaltet werden, ohne seine Farbe zu ändern; der aus solchem fettfreiem Schwefel durch rasches Abkühlen dargestellte zähe Schwefel ist im zurückgeworfenen Lichte citrongelb, im durchgelassenen Lichte (zwischen zwei Glasplatten in dünne Schichten geprefst) grünlichgelb.

Magnus (1) fand, dafs nicht nur die Fette, sondern auch noch verschiedene andere Substanzen den Schwefel bei dem Erhitzen mit denselben intensiv färben. Aufser den Fetten wirken eben so noch Stearinsäure, Wachs, Wallrath, Paraffin, Erdwachs; etwas weniger stark Colophonium, Mastix, Gutta-Percha, Caoutchouc; noch weniger, aber noch ganz intensiv, Bernstein, Zucker, Stärkmehl, Baumwolle u. a., und zwar diese auch im vollkommen fettfreien Zustande (Zucker, Stärkmehl und Baumwolle färben den Schwefel nur, wenn er bis 300° erhitzt mit ihnen gut gemengt wird; die dadurch bewirkte Färbung des Schwe-

(1) Pogg. Ann. XCIX, 145; Phil. Mag. [4] XII, 526; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CI, 60; Chem. Centr. 1856, 902; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VI, 262.

Schwefel. fels ist mehr braun als roth, aber die Lösung desselben in Schwefelkohlenstoff zeigt stets die rein rothe Farbe). Schwefel, welcher durch Berührung mit den Fingern etwas fettig wurde, färbt bei dem Erhitzen über 300° sich roth, aber auch nicht mit den Fingern berührter Schwefel nimmt, vielleicht durch Einwirkung des Staubs der Luft, nach wiederholtem Erhitzen auf 300° und raschem Abkühlen röthliche Färbung an. — Weitere Versuche von Magnus betreffen den löslichen Theil des (durch Erhitzen auf 300° und rasches Erkalten dargestellten) weichen Schwefels. Diese Lösung giebt bei fortgesetztem Concentriren durch wiederholtes Abdestilliren von Schwefelkohlenstoff zuerst rhombische Schwefelkrystalle, und zuletzt bleibt eine zähe fadenziehende Masse, welche bei freiwilliger Verdunstung des noch vorhandenen Schwefelkohlenstoffs zu einer krümlichen Masse wird; dieser krümliche Schwefel ist, wenn einmal von dem Schwefelkohlenstoff getrennt, unlöslich in demselben und kann durch dieses Lösungsmittel von etwa noch beigemischtem rhombischem Schwefel befreit werden. War der zur Darstellung des krümlichen Schwefels angewendete weiche Schwefel vollkommen fettfrei und nur einmal auf 300° erhitzt gewesen, so ist die krümliche Masse rein gelb; war der Schwefel hingegen wiederholt erhitzt und rasch abgekühlt worden, so ist die krümliche Masse bald mehr bald weniger roth gefärbt, und Magnus hatte sie deshalb früher als rothen Schwefel bezeichnet. Er betrachtet den krümlichen Schwefel als eine besondere Modification, welche durch ihre Eigenschaft, bei ihrer Entstehung sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, einmal davon getrennt aber unlöslich in Schwefelkohlenstoff zu sein, characterisirt ist; er erinnert an die Kieselerde, welche in Beziehung auf die Löslichkeit ein ähnliches Verhalten zeigt. Der krümliche Schwefel wird durch Schmelzen und langsames Abkühlen zu gewöhnlichem Schwefel. — Magnus hält es für wahrscheinlich, dafs das Verhalten des weichen Schwefels von der Anwesenheit der krümlichen Modification

Schwefel.

abhänge, welche in dem noch frischen weichen Schwefel in gröfserer Menge enthalten ist, als in dem bereits erhärteten und brüchig gewordenen. Er fand auch, dafs der Schwefel, wenn er mit einer geringen Menge einer der Substanzen, welche die oben erwähnte intensiv färbende Verbindung zu bilden vermögen, z. B. mit 0,0003 seines Gewichts an Paraffin, auf 300° erhitzt und dann rasch abgekühlt wurde, während längerer Zeit weich bleibt, als reiner Schwefel nach gleicher Behandlung; der mit einem solchen Zusatz erhitzte Schwefel wird auch in höherer Temperatur weniger dickflüssig, als reiner. — Als verschiedene Zustände des Schwefels unterscheidet Magnus den monoklinometrisch krystallisirten, den rhombisch krystallisirten, den in Schwefelkohlenstoff unlöslichen, den krümlichen (früher als rothen Schwefel beschriebenen) und den schwarzen Schwefel, welchen letzteren er noch, obgleich durch Beimischung fremder Substanzen entstehend, als eine besondere Modification betrachtet, da er sich nicht nur durch die Farbe, sondern auch durch andere Eigenschaften von den anderen Modificationen des Schwefels unterscheide.

Nach A. Vogel d. j. (1) scheidet sich bei Zusatz von Eisenchlorid zu frisch bereitetem starkem Schwefelwasserstoffwasser der Schwefel zuerst mit blauer Farbe aus, welche allmälig in Weifs übergeht; seiner Ansicht nach gehört die blaue Farbe dem Schwefel im äufserst fein zertheilten Zustande an.

Pentathionsäure.

Geschichtliches bezüglich der Pentathionssäure hat H. Ludwig (2) mitgetheilt.

Schweflige Säure.

Rochleder (3) hat die Beobachtung gemacht, dafs in einer Flasche mit concentrirter Lösung von saurem schwefligs. Ammoniak, welche während drei Jahren dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzt war und wiederholt ge-

(1) J. pharm. [3] XXIX, 433. — (2) Arch. Pharm. [2] LXXXV, 9. — (3) Wien. Acad. Ber. XXII, 289; Chem. Centr. 1857, 59; J. pr. Chem. LXX, 316.

öffnet und theilweise geleert wurde, sich zuletzt Schwefel absetzte und die über diesem stehende Flüssigkeit schwefels. Ammoniak neben kleinen Mengen noch unzersetzten schwefligs. Ammoniaks und Unterschwefelsäure enthielt, die sich bei Einwirkung der Luft unter Ausscheidung von Schwefel und schwefliger Säure zersetzte. Er glaubt, dafs die durch Zutritt von Luft bei dem Oeffnen eingeleitete Oxydation der schwefligen Säure sich nach dem Wiederverschliefsen in der Art fortgesetzt habe, dafs ein Theil der noch vorhandenen schwefligen Säure die Hälfte ihres Sauerstoffs an den andern Theil abgegeben habe, unter Bildung von Schwefelsäure und sich dann weiter zersetzender unterschwefliger Säure. Eine während 3 Jahren verschlossen gebliebene und im Dunkeln aufbewahrte Flasche mit derselben Lösung von saurem schwefligs. Ammoniak ergab keine Veränderung ihres Inhalts.

Schwefelsäure.

J. Cameron (1) fand in länger aufbewahrtem käuflichem Vitriolöl arsenige Säure in erkennbaren Octaëdern abgeschieden. W. Tod (2) fand, dafs die der concentrirten Schwefelsäure beigemischte arsenige Säure nach Buchner's (3) Verfahren durch Einleiten von trockenem salzs. Gas bei 130 bis 140° vollständig verflüchtigt wurde; bei der Reinigung nach Löwe's Verfahren (4), durch Erhitzen der Säure mit Chlornatrium, war Erhitzen bis zu 180 bis 190° nöthig, die arsenige Säure vollständig auszutreiben. Ueber die Darstellung reiner Schwefelsäure durch Destillation machte Vorwerk (5) Mittheilung.

Aus rauchender Schwefelsäure bei — 10° und darunter ausgeschiedene, bei + 10° schmelzende Krystalle ergaben nach H. Ludwig (6) die Zusammensetzung 4 SO_3, 3 HO (7);

(1) Chem. Gaz. 1856, 75; J. pr. Chem. LXVIII, 64; Chem. Centr. 1856, 383. — (2) Arch. Pharm. [2] LXXXVII, 269. — (3) Jahresber. f. 1855, 309. — (4) Jahresber. f. 1853, 324; f. 1855, 309. — 5) N. Jahrb. Pharm. V, 257; Chem. Centr. 1856, 689. — (6) Arch. Pharm. [2] LXXXVII, 267. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1850, 264.

Schwefelsäure.

aus der geschmolzenen Masse setzten sich bei dem Erkalten Krystalle ab, die bei $10^3/_4{}^0$ schmolzen und die Zusammensetzung 7 SO_3, 6 HO ergaben.

Krystalle, welche die schwefels. Salze der Metalle der s. g. Magnesiumgruppe gemischt enthalten (1), stellte auch Vohl (2) dar, MgO, SO_3 + 7 HO mit FeO, SO_3 + 7 HO oder mit CuO, SO_3 + 7 HO gemischt; ferner (3) MgO, SO_3 + 7 HO mit MnO, SO_3 + 7 HO und ZnO, SO_3 + 7 HO zugleich gemischt. Vohl betrachtet diese Krystalle, die aus den gemischten Lösungen der einfachen Salze nach gleichen Aequivalenten derselben krystallisirten, als auch diese einzelnen Salze nach gleichen Aequivalenten in sich enthaltend, was nach Rammelsberg (4) indessen nur ausnahmsweise, wenn die einzelnen Salze nahezu gleiche Löslichkeit haben, der Fall ist.

Schwefelkohlenstoff.

Nach Berthelot(5) giebt es eine krystallinische Verbindung von Schwefelkohlenstoff und Wasser. Aus dieser Verbindung bestehen die bei dem Filtriren von Schwefelkohlenstoff in feuchter Luft sich zeigenden, bisher für Eis gehaltenen Krystalle; dieselben, in der Kälte ausgeprefst, schmelzen bei gewöhnlicher Temperatur und geben auf 10 Gewichtstheile Wasser 27 Th. Schwefelkohlenstoff.

Nach Schlagdenhauffen (6) wird Schwefelkohlenstoff, mit Wasser in eine Glasröhre eingeschmolzen und während 3 bis 4 Stunden auf 150° erhitzt, zu Kohlensäure und Schwefelwasserstoff zersetzt. Die wässerigen Lösungen verschiedener Metallsalze geben mit Schwefelkohlenstoff in gleicher Weise auf 200 bis 250° erhitzt Schwefelmetall, und die Säuren der Salze nebst Kohlensäure werden frei. Auch wasserfreie Salze, z. B. essigs. Bleioxyd, werden durch

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 445; f. 1850, 320; f. 1852, 340; f. 1854, 12. 15. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 73. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCIX, 124; J. pr. Chem. LXIX, 382; Chem. Centr. 1856, 720. — (4) Jahresber. f. 1854, 12. — (5) Ann. ch. phys. [3] XLVI, 490. — (6) J. pharm. [3] XXIX, 401; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 637.

Schwefelkohlenstoff.

Schwefelkohlenstoff zu Schwefelmetallen, doch erst bei etwa 250° (bei diesen Versuchen explodirten die Röhren jedesmal bei dem Oeffnen derselben). Verschiedene Metalloxyde werden, in dem 5fachen ihres Gewichts an Wasser suspendirt und mit dem 2fachen ihres Gewichts an Schwefelkohlenstoff auf 200° erhitzt, zu Schwefelmetallen; auch verschiedene wasserfreie Metalloxyde werden, mit Schwefelkohlenstoff auf 250° und stärker erhitzt, theilweise zu Schwefelmetallen umgewandelt. Einfach- und zweifach-chroms. Kali, in wässeriger Lösung mit Schwefelkohlenstoff in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, geben einen aus Schwefel und Chromoxyd bestehenden Niederschlag; freie Chromsäure wird unter denselben Umständen, doch schwieriger als in ihren Salzen, gleichfalls zu Chromoxyd reducirt. Alkohol, Aether und zusammengesetzte Aetherarten wirken im wasserfreien Zustand mit Schwefelkohlenstoff erhitzt auf denselben nicht ein. Nitroverbindungen werden, in wässeriger mit etwas Ammoniak versetzter Lösung mit Schwefelkohlenstoff erhitzt, eben so reducirt, wie durch Schwefelwasserstoff.

A. Girard (1) hat die Einwirkung des Wasserstoffs im Entstehungszustand auf Schwefelkohlenstoff untersucht; es scheidet sich hierbei die Hälfte des im letzteren enthaltenen Schwefels als Schwefelwasserstoff ab, und eine aus Schwefel, Kohlenstoff und Wasserstoff nach gleichen Aequivalenten zusammengesetzte Verbindung bildet sich. Wird gekörntes Zink mit Schwefelkohlenstoff und letzterer mit verdünnter Salzsäure übergossen, so wirkt die im Schwefelkohlenstoff sich lösende Säure auf das Metall ein; Schwefelwasserstoff entwickelt sich andauernd (die Einwirkung darf nur langsam vor sich gehen, damit Erwärmung vermieden werde) und nach Verlauf einer Woche ist die Flüs-

(1) Compt. rend. XLIII, 396; Ann. Ch. Pharm. C, 306; Chem. Centr. 1856, 767.

sigkeit dichter geworden und ein weifses Pulver scheidet sich ab. Wird die gesammte Flüssigkeit bis zum Austreiben des noch vorhandenen Schwefelkohlenstoffs destillirt und bei weiterem Steigen des eingesenkten Thermometers die Destillation unterbrochen, so bleibt als Rückstand eine milchige Flüssigkeit nebst einem aufschwimmenden, unter 100° nicht flüchtigen Oel; bei dem Erkalten klärt sich die Flüssigkeit unter Ausscheidung feiner weifser Nadeln und das Oel erstarrt zu ähnlichen Krystallen. Die mit Wasser gewaschene und getrocknete krystallinische Substanz scheidet sich, wenn mit einigen Tropfen kalten Aethers behandelt, zu einem sich darin lösenden übelriechenden und bei dem Erhitzen sich zersetzenden Oel und einem ungelöst bleibenden Theil. Letzterer ist nach dem Aequivalentverhältnifs CHS zusammengesetzt, sublimirt bei 150° ohne Zersetzung zu langen Nadeln, zersetzt sich über 200° unter Bildung übelriechender flüssiger Producte, riecht stark, ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, Aether und Steinöl, löslicher in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, am löslichsten in Benzol, und krystallisirt aus diesen Lösungen in quadratischen Prismen; er ist ohne Einwirkung auf Pflanzenfarben, wird durch fixe Alkalien und Ammoniak nicht merklich verändert, durch warme Salzsäure ohne Zersetzung gelöst, durch heifse Salpetersäure unter Bildung von Schwefelsäure, Wasser und Kohlensäure zersetzt, durch verdünnte Schwefelsäure etwas gelöst, durch concentrirte in der Hitze unter Ausscheidung von Schwefel zersetzt. Dieser Körper scheint sich mit einigen Salzen zu verbinden; nach dem Kochen desselben mit wässerigem salpeters. Silberoxyd krystallisirt eine Verbindung desselben mit diesem Salz in weifsen hexagonalen, an den Enden zugespitzten Prismen, die beim Erhitzen sich mit Heftigkeit zersetzen; seine Lösung in Alkohol giebt mit Platinchlorid einen gelben krystallinischen Niederschlag und verhält sich ähnlich gegen Goldchlorid und Quecksilberchlorid.

Chlorschwefel.

Heintz (1) untersuchte die Einwirkung des Chlorschwefels SCl auf verschiedene wasserfreie Salze organischer Säuren; die Zersetzung geht stets so vor sich, dafs sich Chlormetall und schwefels. Metalloxyd bilden und dafs sich Schwefel abscheidet; Specielleres vergl. bei Benzoësäure, Ameisensäure und Essigsäure in dem Bericht über organische Chemie. Der hierbei frei werdende Schwefel krystallisirt aus seiner Lösung in kochendem Alkohol theils in Form rhombischer Pyramiden, theils in langen Nadeln; Heintz hebt hervor, dafs in der letzteren Form auch der aus Schwefelkalium- oder Schwefelnatriumlösung frisch gefällte und in kochendem Alkohol gelöste Schwefel krystallisirt, während der gewöhnliche gelbe Schwefel sich aus solcher Lösung nur in rhombischen Pyramiden abscheidet.

Jod. Jodsäure.

Marignac (2) fand für *Jodsäurehydrat*, JO_5, HO (deutliche Krystalle erhält man durch Abdampfen der Lösung bei 50 bis 60°), dieselbe Krystallform, welche Schabus (3) an vermeintlich wasserfreier Jodsäure beobachtet und gemessen hatte. Diese Form ist eine andere, als die von Rammelsberg (4) für JO_5, HO beschriebene, und Marignac schliefst, das Jodsäurehydrat möge dimorph sein. Bezüglich der von Laurent (5) für ein Hydrat $3JO_5$, HO gegebenen Krystallbeschreibung vermuthet Marignac, dieselbe beziehe sich auf dreifach-jods. Kali.

Das *jods. Ammoniak* NH_4O, JO_5 krystallisirt nach Marignac nicht regulär, wie bisher angenommen wurde, sondern quadratisch; an der (bisher für das Hexaëder gehaltenen) Combination $0P . \infty P \infty$ zeigen sich manchmal untergeordnet auch $P . 2P . \infty P . P\infty . 2P\infty$; es ist $0P : P$

(1) Pogg. Ann. XCVIII, 458; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1856, 268; Ann. Ch. Pharm. C, 370; J. pr. Chem. LXVIII, 402; Chem. Centr. 1856, 493. — (2) In der S. 19 angef. Abhandl. — (3) Jahresber. f. 1854, 310. — (4) Jahresber. f. 1853, 330. — (5) Revue scientifique XVIII.

= 124° 54′, 0 P : 2 P = 109° 14′, 0 P : P ∞ = 134° 37′, P : P in den Endkanten = 109° 7′.

Für das *einfach-jods. Kali* KO, JO_5 (von welchem übrigens bestimmbare Krystalle nur sehr schwierig zu erhalten sind) fand Marignac reguläre Krystallform (∞O∞ . ∞O). — Das *zweifach-jods. Kali*, welches Schabus (1) bereits als dimorph betrachtet hatte, krystallisirt nach Marignac, stets mit der Zusammensetzung KO, HO, $2 JO_5$, in dreierlei wesentlich verschiedenen Formen. Ob die eine oder die andere dieser Formen entstehe, hängt nicht von der Krystallisationstemperatur ab; die eine Form, *A*, entsteht vorzugsweise aus Lösung, welche etwas überschüssige Säure enthält; eine andere Form, *B*, nur aus Lösung, welcher etwas einfach-jods. Salz beigemischt ist; zugleich mit jeder der vorhergehenden Formen tritt noch eine dritte, *C*, auf. Die monoklinometrischen Krystalle *A* sind bereits von Schabus beschrieben worden, werden aber von Marignac anders gestellt betrachtet. Nach des Letzteren Deutung der Flächen (2) zeigen sich 0P . ∞P∞ . ∞P2 . —P . (P∞) . (½P∞) und noch mehrere untergeordnete klinodiagonale Domen und Hemipyramiden; er fand ∞ P 2 : ∞ P 2 im klinodiagonalen Hauptschnitt = 120° 17′, — P : — P daselbst = 87° 48′, 0 P : (P ∞) = 110° 53′, 0 P : (½ P ∞) = 127° 20′, 0 P : ∞ P ∞ = 91° 56′; die Krystalle sind fast stets Durchkreuzungszwillinge mit der Zusammensetzungsfläche — P ∞, seltener Berührungszwillinge mit der Zusammensetzungsfläche 0 P; sie sind spaltbar parallel 0 P. Die zweite Form *B*, welche auch durch Schabus beschrieben wurde (3), ist rhombisch; an ihr zeigen sich die Flächen ∞ P . ∞ P̆ ∞ . ∞ P̄ ∞ .

(1) Jahresber. f. 1854, 310. — (2) Die von Schabus (Jahresber. f. 1854, 310) als 0 P betrachteten Flächen nimmt Marignac als ∞P∞, ∞P∞ als 0 P, ∞P2 als (½ P ∞) u. s. w. Die von Rammelsberg (krystallographische Chemie, 145) versuchte Deutung dieser Krystalle wird von Marignac nicht getheilt. — (3) Marignac betrachtet die von Schabus als P angenommene Pyramide als ½ P.

Jodsäure. $0P.P.\frac{1}{2}P.\frac{1}{3}P.\frac{1}{2}\bar{P}\infty.\frac{1}{4}\bar{P}\infty$; es ist $\infty P:\infty P = 82^\circ 10'$, $P:P$ im makrodiagonalen Hauptschnitt $= 87^\circ 10'$, im brachydiagonalen $= 101^\circ 40'$, $0P : P = 106^\circ 4'$, $0P : \frac{1}{2}\bar{P}\infty = 127^\circ 23'$, $0P : \frac{1}{4}\bar{P}\infty = 146^\circ 48'$; Spaltbarkeit zeigt sich an diesen Krystallen nicht. In der dritten Form *C* bildet das saure jods. Kali blätterige, meistens zusammengewachsene monoklinometrische Krystalle, mit den Flächen $0P.\infty P.+P\infty.-P\infty.-\frac{1}{2}P\infty.(P\infty).(2P\infty).-P$; es ist $\infty P:\infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 99^\circ 30'$, $0P : -P = 122^\circ$, $0P : \infty P = 96^\circ 40'$, $0P : -P\infty = 129^\circ 28'$, $0P : +P\infty = 117^\circ 16'$. — Für das *dreifach-jods. Kali* beobachtete Marignac dieselbe triklinometrische Krystallform, wie Rammelsberg (1), aber während der Letztere die Krystalle als wasserfrei betrachtete, fand Marignac für sie die schon von Millon (2) angegebene Zusammensetzung KO, 2HO, $3JO_5$.

Die Verbindung von *zweifach-jods. Kali mit Chlorkalium* krystallisirt nach Rammelsberg (3) rhombisch, mit den Flächen $\infty P.\infty\bar{P}\infty.\infty\breve{P}\infty.\bar{P}\infty.\frac{1}{2}\bar{P}\infty.0P.\breve{P}2$, und mit den Neigungen $\infty P:\infty P$ im makrodiagonalen Hauptschnitt $= 82^\circ 8'$, $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty$ daselbst $= 97^\circ 0'$, $\frac{1}{2}\bar{P}\infty : \frac{1}{2}\bar{P}\infty$ daselbst $= 132^\circ 16'$; Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe $= 0,8713 : 1 : 0,7709$. Rammelsberg fand, wie früher Serullas (4), für diese Krystalle die Zusammensetzung KCl + KO, $2JO_5$; Marignac (5) fand aber dieselben allerdings wasserhaltig und bestätigte die schon von Millon (6) angenommene Formel KCl + KO, HO, $2JO_5$.

Serullas (7) erhielt aus der mit Schwefelsäure ver-

(1) Krystallographische Chemie, 146. — (2) Ann. ch. phys. [3] IX, 407; Berzelius' Jahresber. XXIV, 173. — (3) Pogg. Ann. XCVII, 92. — (4) Ann. ch. phys. [2] XLIII, 113; Berzelius' Jahresber. XI, 165. — (5) In der S. 19 angef. Abhandl. — (6) Ann. ch. phys. [3] IX, 407; Berzelius' Jahresber. XXIV, 174. — (7) Ann. ch. phys. [2] XLIII, 113; Berzelius' Jahresber. XI, 166.

setzten Lösung des jods. Kali's nach Ausscheidung des dreifach-jods. Kali's eine Verbindung von *zweifach-jods. Kali mit zweifach-schwefels. Kali*, für welche er die Zusammensetzung KO, $2\,SO_3$ + KO, $2\,JO_5$ fand; Millon (1) nahm später dafür die Formel KO, SO_3 + HO, JO_5 an. — Rammelsberg (2) beobachtete für eine in dieser Art erhaltene Verbindung rhombische Form; es zeigten sich die Flächen $P \,.\, \infty \bar{P} \infty \,.\, \breve{P} \infty \,.\, 2 \breve{P} \infty \,.\, \infty P \,.\, \infty \breve{P} 2 \,.\, \infty \breve{P} \infty$ u. a., und die Krystalle waren bald rhombische Tafeln durch das Vorherrschen von $\infty \breve{P} \infty$ und P, bald rectanguläre Tafeln durch das Vorherrschen von $\infty \breve{P} \infty$ und 0 P (Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 0,4388 : 1 : 0,5521; P : P im makrodiagonalen Hauptschnitt = 84° 24′, im brachydiagonalen = 142° 4′, im basischen = 107° 54′, $\infty P : \infty P$ = 132° 36′, $\infty \breve{P} 2 : \infty \breve{P} 2$ im brachydiagonalen Hauptschnitt = 97° 28′, $\breve{P} \infty : \breve{P} \infty$ an der Hauptaxe = 122° 12′, $2 \breve{P} \infty : 2 \breve{P} \infty$ daselbst = 84° 20′); die Zusammensetzung fand er der Formel KO, $2\,JO_5$ + 4 (KO, $2\,SO_3$) entsprechend. — Marignac (3) bezweifelt die Existenz der von Rammelsberg beschriebenen Verbindung und hält es für möglich, dafs Dieser Krystalle von zweifach-schwefels. Kali (4) gemessen und ein Gemenge derselben mit dem eigentlichen Doppelsalz analysirt habe. Er selbst erhielt auch bei Abänderung des Verhältnisses zwischen der Schwefelsäure, der Jodsäure und dem Kali nur Krystalle einer Verbindung von *einfach-jods. Kali* mit *zweifach-schwefels. Kali*, von der Zusammensetzung KO, JO_5 + KO, HO, $2\,SO_3$; diese zeigten monoklinometrische Krystallform, mit den Flächen $\infty P \,.\, \infty P 2 \,.\, \infty P 3 \,.\, \infty P \infty \,.\, 0 P \,.\, - P \,.\, - P 2 \,.\, - P \infty \,.\, + P \infty$ (an den Enden der Krystalle vorherrschend) $.\, + 3 P \infty \,.\, (P \infty) \,.\, (\frac{1}{2} P \infty)$;

(1) Ann. ch. phys. [3] IX, 407; Berzelius' Jahresber. XXIV, 174. — (2) Pogg. Ann. XCVII, 96. — (3) In der S. 19 angef. Abhandl. — (4) Die Winkel an den Krystallen dieses Salzes sind indessen von denen, welche Rammelsberg beobachtete, sehr verschieden.

Jodsäure. es ist $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 54^0 53'$, $\infty P 2 : \infty P 2$ daselbst $= 92^0 10'$, $0 P : \infty P = 91^0 29'$, $0 P : \infty P \infty = 93^0 14'$, $\infty P \infty : + P \infty = 115^0 50'$, $\infty P \infty : - P \infty = 120^0 42'$.

Jods. Baryt BaO, $JO_5 + HO$ ist nach Marignac (1) mit dem chlors. und broms. Baryt isomorph; die monoklinometrischen Krystalle zeigen $\infty P . (P \infty) . - P \infty$, mit den Neigungen $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 82^0 0'$, $(P \infty) : (P \infty)$ daselbst $= 76^0 42'$, $- P \infty : \infty P = 119^0 34'$. — Auch das *jods. Silberoxyd* AgO, JO_5 scheint monoklinometrisch zu krystallisiren, mit den Flächen $\infty P . \infty P \infty$ (Combinationswinkel dieser Flächen $= 127\frac{1}{2}^0$) und einer Reihe von Flächen, die an den Enden des Prismas der Orthodiagonale parallel sich erstrecken, sich indessen nicht näher bestimmen liefsen.

Brom. Bromwasserstoff. C. Harms (2) machte Mittheilungen über die Darstellung von wässeriger Bromwasserstoffsäure; er findet es empfehlungswerth, für die Bildung dieser Säure Bromschwefel, an der Stelle des Bromphosphors, auf Wasser einwirken zu lassen. — Nach Berthelot (3) wird Bromwasserstoffgas allerdings, nur langsam, durch Quecksilber zersetzt, während Jodwasserstoffgas bekanntlich durch dieses Metall rasch zerlegt wird. Bromwasserstoffgas mit etwas Quecksilber in Flaschen eingeschlossen wird im Verlauf eines Jahres zu Wasserstoffgas und Bromquecksilber; dieselbe Zersetzung geht schon innerhalb 50 Stunden vor sich, wenn das Bromwasserstoffgas mit Quecksilber in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt wird. Trockenes Quecksilber zersetzt Schwefelwasserstoffgas bei 100° und Chlorwasserstoffgas bei 200° nicht.

Chlor. Dafs die früher als allgemein gültig betrachtete Regel, unter den ähnlichen Elementen Chlor, Brom, Jod, Fluor

(1) In der S. 19 angef. Abhandl. — (2) Arch. Pharm. [2] LXXXVI, 148. — (3) J. pharm. [3] XXIX, 333; Ann. ch. phys. [3] XLVI, 492; Chem. Centr. 1856, 432.

Chlor.

habe jedes vorstehende stärkere Verwandtschaft zu einem Metall als jedes nachfolgende, Ausnahmen habe, war bereits durch einzelne Wahrnehmungen angezeigt; so z. B. durch die von Fehling (1), dafs bei fractionirter Fällung einer Lösung von Chlornatrium und Bromnatrium mit Silberlösung der ganze Bromgehalt in den ersten Portionen des Niederschlags enthalten ist. H. Sainte-Claire Deville (2) hat jetzt mehrere Thatsachen kennen gelehrt, welche auch für Chlor und Jod und selbst für Chlor und Fluor Ausnahmen von jener Regel nachweisen. So wird Chlorsilber durch Jodwasserstoffsäure unter Bildung von Jodsilber zersetzt (vergl. bei Silber). So zersetzt Chlorwasserstoff zwar die Fluoralkalimetalle, aber nicht die Sesquifluoride von Aluminium, Chrom u. a. Flufsspath giebt in hoher Temperatur mit Chlorwasserstoffgas Chlorcalcium und wasserfreie Flufssäure; aber bei dem Ueberleiten von Chlorwasserstoffgas über ein Gemenge von Flufsspath und Thonerde, das in einem aus dichter Kohle bestehenden Schiffchen befindlich in einer aus demselben Material verfertigten Röhre bis zu Gufseisen-Schmelzhitze erhitzt ist, entsteht Chlorcalcium und Fluoraluminium, welches letztere zu würfelförmigen Krystallen sublimirt. In derselben Weise läfst sich Fluorchrom Cr_2Fl_3 darstellen, welches indessen erst bei noch weit höherer Temperatur sich verflüchtigen würde. Bei Einwirkung von Chlorwasserstoff auf ein Gemenge von Flufsspath und Feldspath unter denselben Umständen entstehen Chlorcalcium und (aus dem Kali des Feldspaths) Chlorkalium neben einer complicirt zusammengesetzten (noch nicht analysirten) krystallinischen Substanz, welche Fluorverbindungen von Silicium, Aluminium und Calcium enthält. Bei Einwirkung von Chlorwasserstoff auf ein Gemenge von Thon und Flufsspath unter denselben

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 958. — (2) Compt. rend. XLIII, 970; Instit. 1856, 402; Ann. Ch. Pharm. CI, 197; Einzelnes auch Ann. ch. phys. [3] XLIX, 82.

Chlor.

Umständen verflüchtigen sich Fluorsiliciumgas und sublimirendes Fluoraluminium. Auch bei Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Kryolith (Fluoraluminiumnatrium) wird nur das Fluornatrium unter Bildung von Chlornatrium zersetzt, während das Fluoraluminium unverändert bleibt.

Nach D. Forbes (1) bewirken Chlorverbindungen nach dem Uebergiefsen mit concentrirter Schwefelsäure und Weingeist bei dem Anzünden des letzteren eine ähnliche grüne, doch weniger intensive Färbung, wie bors. Salze. Eine schwache grüne Färbung hauptsächlich der inneren Flamme zeigen auch mit Schwefelsäure befeuchtete Chlorverbindungen vor dem Löthrohr. Eine Alkoholflamme färbt sich nach Zutröpfeln von Salzsäure grünlich; wird ein Strom von Chlorgas oder salzs. Gas in eine Weingeist- oder Leuchtgasflamme geleitet, so färbt sich diese grün.

Unterchlorige Säure.

G. Schlieper (2) hat, veranlafst durch die widersprechenden Angaben über die Zersetzungen des Chlorkalks beim Kochen seiner Lösungen, das Verhalten klarer alkalischer Chlorkalklösungen in der Wärme untersucht. Die angewendeten Lösungen waren durch Einleiten von Chlor in überschüssige Kalkmilch und Decantiren der klaren Flüssigkeit dargestellt; es wurden für jeden Versuch etwa 240 CC. Lösung angewendet und längere Zeit in einem Apparat, welcher das verdampfende Wasser zurückfliefsen liefs und mit einem Gasentwickelungsrohr versehen war, im Kochen erhalten; von Zeit zu Zeit wurde der Apparat erkalten gelassen und eine Probe des Inhalts untersucht. Bei Versuchen mit Flüssigkeiten, welche in 1 CC. 0,016 und 0,022 Grm. unterchlorigs. Kalk enthielten, ergab es sich, dafs bei der geringeren Concentration aller unterchlorigs. Kalk in Chlorcalcium und chlors. Kalk umgesetzt wurde, während bei der stärkeren Concentration nur 80,5

(1) Phil. Mag. [4] XI, 65; J. pr. Chem. LXVII, 499; Instit. 1856, 171. — (2) Ann. Ch. Pharm. C, 171; im Ausz. Chem. Centr. 1857, 45 Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VI, 278; J. pr. Chem. LXX, 374.

pC. der zu erhaltenden Chlorsäure wirklich erhalten wurden, der Rest dagegen wahrscheinlich in Chlorcalcium und Sauerstoff zerfiel; der unterchlorigs. Kalk ging ganz allmälig in chlors. Kalk über, und es war hierzu 16- bis 24stündiges Kochen erforderlich. Eine Lösung, welche in 1 CC. 0,032 Grm. unterchlorigs. Kalk enthielt, entwickelte bei dem Kochen von Anfang an Sauerstoff, und zwar in erheblicher Menge, bis nach der 6ten Stunde; der darin enthaltene unterchlorigs. Kalk ging nur zum Theil in chlors. Kalk über, während ungefähr die Hälfte in Chlorcalcium und Sauerstoff zerfiel. Eine Lösung, welche in 1 CC. 0,048 Grm. unterchlorigs. Kalk enthielt, entwickelte auch bei dem Kochen Sauerstoff, von Anfang an bis nach der 6ten Stunde; es zersetzten sich nur 43,8 pC. des vorhandenen unterchlorigs. Kalks in Chlorcalcium und chlors. Kalk, während der Rest in Sauerstoff und Chlorcalcium zerfiel. Hiernach entweicht bei dem Kochen sehr verdünnter Lösungen kein Sauerstoff und wird alle unterchlorige Säure als Chlorsäure wieder erhalten; aber mit zunehmender Concentration findet Sauerstoffentwickelung statt und steigt diese, so dafs die Ausbeute an chlors. Salze um so geringer wird, je gröfser die Concentration der gekochten Lösung war. — Um zu entscheiden, ob die Sauerstoffentwickelung nur von der gröfseren Concentration oder von dem gesteigerten Siedepunkt bedingt sei, erhitzte Schlieper einerseits eine Lösung, die in 1 CC. 0,048 Grm. unterchlorigs. Kalk enthielt, im Wasserbad, und andererseits Lösungen, die in 1 CC. 0,016 und 0,022 Grm. unterchlorigs. Kalk enthielten, in zugeschmolzenen Röhren während 2 Stunden auf 110°. Erstere (concentrirtere) Lösung entwickelte bei 100°, trotz dem dafs sie nicht wirklich kochte, Sauerstoff bis in die 8te Stunde, und die ganze Zersetzung des unterchlorigs. Kalks ging wie bei wirklichem Kochen vor sich; letztere (verdünntere) Lösungen aber entwickelten trotz der gesteigerten Temperatur keinen Sauerstoff. Concentrirtere Chlorkalklösungen entwickeln also schon bei 100° Sauerstoff, wäh-

rend verdünntere weder bei fortgesetztem Kochen noch beim Erhitzen auf 110° Sauerstoff abgeben, sondern sich vollständig in der Art umsetzen, dafs je 3 Aeq. CaO, ClO 1 Aeq. CaO, ClO_5 und 2 Aeq. CaCl liefern.

Fluor. Fremy (1) hat seine Untersuchungen über das Fluor, welche nach vorläufigen Mittheilungen bereits besprochen wurden (2), jetzt ausführlich veröffentlicht. Wir führen zur Vervollständigung des schon früher Mitgetheilten noch Folgendes an. — Die Frage, ob die Flufssäure Sauerstoff enthalte, liefs sich nicht definitiv entscheiden. In gewissen Beziehungen verhält sich diese Säure den Sauerstoffsäuren analog; so wird sie bei der Einwirkung eines electrischen Stroms auf ihre concentrirte wässerige Lösung nicht zersetzt, und sie wirkt auf Goldoxyd nicht ein. Dafs in der Flufssäure und den s. g. Fluorsalzen doch kein Sauerstoff enthalten sei, schliefst Fremy namentlich daraus, dafs das reine wasserfreie Fluorblei, welches durch Wasserstoff in der Hitze reducirbar ist, bei dem Erhitzen mit Kohle nicht reducirt wird. — Für das Fluorcalcium fand Fremy, dafs es bei dem Glühen in Wasserstoff sich nicht veränderte, bei dem Glühen in Wasserdampf aber rasch unter Entwicklung von Fluorwasserstoff und Hinterlassung von Kalk zersetzt wird; Sauerstoff treibt aus dem in einer Platinröhre zu starkem Glühen erhitzten Fluorcalcium ein das Glas angreifendes Gas aus, während eine Verbindung von Calcium mit Fluor und Sauerstoff zurückbleibt (3); trockenes Chlor wirkt unter denselben Umständen unter Entwickelung eines eben solchen Gases auf das Fluorcalcium langsam ein, und Chlorcalcium wird dabei gebildet (rascher geht die Zersetzung vor sich, wenn dem Fluorcalcium Zuckerkohle beigemengt ist); in Kohleschiffchen (um den Einflufs sauerstoffhaltiger Substanzen zu vermeiden) in einem Strom von

(1) Ann. ch. phys. [3] XLVII, 5. — (2) Jahresber. f. 1854, 311; f. 1855, 317. — (3) Fluorblei in einer Sauerstoffatmosphäre zu starkem Glühen erhitzt, verflüchtigt sich unzersetzt.

Fluor.

Schwefelkohlenstoff stark geglüht, wird das Fluorcalcium zu Schwefelcalcium, wahrscheinlich unter gleichzeitiger Bildung von Fluorkohlenstoff. — Von den Resultaten der Analysen, welche Fremy mit Fluorverbindungen anstellte und welche das von Berzelius gegebene Aequivalentgewicht dieses Körpers bestätigten, führen wir hier nur folgende als neue an. Das aus einer Lösung von Kalk in einem grofsen Ueberschufs von concentrirter Flufssäure nach langsamem Verdunsten in niedriger Temperatur auskrystallisirende Fluorwasserstoff-Fluorcalcium ist der Formel CaFl, HFl + 6 HO entsprechend zusammengesetzt (diese, kleine undeutliche Krystalle bildende, Verbindung wird durch siedendes Wasser zu Fluorcalcium und freiem Fluorwasserstoff zerlegt). Das aus einer Auflösung von Zinnoxydul in wässeriger Flufssäure auskrystallisirende Zinnfluorür ist wasserfreies SnFl; aus einer Lösung von Zinnoxydul in überschüssiger Flufssäure krystallisirt eine Verbindung von Zinnfluorür mit Fluorwasserstoff. Eine Auflösung von Silberoxyd in Flufssäure giebt bei dem Verdunsten im leeren Raum farblose grofse Prismen von der Zusammensetzung AgFl + 4 HO, welche im leeren Raum ihr Krystallwasser vollständig abgeben und zu gelbem amorphem Salz werden, während zugleich ein Theil sich unter Entwickelung von Fluorwasserstoff und Bildung von Silberoxyd zersetzt; aus einer Lösung von Silberoxyd in einem grofsen Ueberschufs von Flufssäure setzen sich kleine braune, sehr saure, zerfliefsliche Krystalle einer Verbindung von Fluorwasserstoff mit Fluorsilber ab, deren Lösung mit Silberoxyd gesättigt (wobei die Flüssigkeit neutral und selbst alkalisch reagirend wird) bei dem Verdunsten im leeren Raum bald jene Prismen von AgFl + 4 HO, bald kleine gelbliche würfelförmige Krystalle giebt, die einen andern Wassergehalt zu haben scheinen, denselben aber bei dem Trocknen im leeren Raum nicht vollständig abgeben. Das Quecksilberfluorid erhielt Fremy bei langsamem Verdunsten einer Lösung von Quecksilberoxyd in überschüssiger Flufssäure über Aetz-

kalk in langen farblosen Nadeln, welche wasserhaltig sind (der Wassergehalt ist nicht angegeben; den Krystallen sei leicht Fluorwasserstoff-Quecksilberfluorid oder Quecksilberoxyfluorid beigemengt), im Licht oder bei der Einwirkung von Wasser Fluorwasserstoff abgeben und röthlichgelbes Quecksilberoxyfluorid hinterlassen, bei 130° das Krystallwasser noch zurückhalten, stärker erhitzt aber zu Fluorwasserstoff und Quecksilberoxyfluorid werden. — Die Resultate der Versuche Fremy's, das Fluor zu isoliren, sind bereits (1) besprochen worden.

Stickstoff. Salpetrige Säure.

H. Rose (2) hatte für die aus Stickoxyd und wasserfreier Schwefelsäure entstehende Verbindung die Zusammensetzung 2 SO_3, NO_2 angenommen, de la Provostaye (3) für die mit der vorhergehenden im Allgemeinen übereinstimmende, durch Zusammenbringen von flüssiger Untersalpetersäure mit flüssiger schwefliger Säure erhaltene Verbindung die Zusammensetzung 2 SO_3, NO_3 gefunden. — A. Brüning (4) fand, dafs, wenn man auf wasserfreie Schwefelsäure, nach vorgängiger Austreibung der atmosphärischen Luft aus dem Apparat durch Kohlensäure, trockenes Stickoxydgas einwirken läfst, schweflige Säure gebildet wird und eine höhere Oxydationsstufe des Stickstoffs entsteht. Ob hierbei das Stickoxyd, indem es der Schwefelsäure Sauerstoff entzieht, in salpetrige Säure oder in Untersalpetersäure übergeführt wird, ermittelte er durch die Bestimmung, wieviel schweflige Säure bei der Einwirkung einer bekannten Menge Stickoxyd auf überschüssige wasserfreie Schwefelsäure gebildet wird; es ergab sich, dafs 1 Aeq. NO_2 nahezu 1 Aeq. SO_2 entstehen läfst, wonach die gleichzeitig entstehende Oxydationsstufe des Stickstoffs salpetrige Säure ist. Für die bei dem Ueberleiten von

(1) Jahresber. f. 1854, 313; f. 1855, 317. — (2) Pogg. Ann. XLVII, 605; Berzelius' Jahresber. XX, 55. — (3) Ann. ch. phys. [2] LXXIII, 362; Berzelius' Jahresber. XXI, 47. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCVIII, 377; im Ausz. J. pr. Chem. LXIX, 310; Chem. Centr. 1856, 622.

trockenem Stickoxydgas über wasserfreie Schwefelsäure (unter steter Steigerung der Temperatur) erhaltene Verbindung fand Brüning die von de la Provostaye für die auf dem andern Wege erhaltene Substanz angegebenen Eigenschaften, und auch die Zusammensetzung 2 SO_3, NO_3. Die Einwirkung des Stickoxyds auf wasserfreie Schwefelsäure erfolgt somit entsprechend der Gleichung : $3\ SO_3 + NO_2 = 2\ SO_3, NO_3 + SO_2$.

Salpetersäure.

Desmarest (1) hat Ansichten über den Ursprung des Salpeters und die Bildung der Salpetersäure ausgesprochen, auf welche näher einzugehen unnöthig ist. Ville (2) fand, dafs in einem aus geglühtem Sand und Pflanzenasche zusammengesetzten Boden bei 1- bis 5monatlicher Einwirkung der atmosphärischen Luft keine Salpetersäurebildung statt hatte (3).

Atmosphärische Luft.

Für Regnault's (4) Bestimmung, dafs 1 Liter trockener atmosphärischer Luft bei 0° und unter 760^{mm} Druck zu Paris 1,293187 Grm. wiege, hatte Lasch (5) unerhebliche Berichtigungen in den Rechnungen aufgefunden. Kohlrausch (6) hat jetzt gezeigt, dafs, wenn man auch das Verhältnifs der Dichtigkeiten des Wassers bei 0° und bei 4° berichtigt, so wie es Regnault's eigene und Kopp's Bestimmungen ergaben, in die Rechnung einführt, durch diese Berichtigung der von Lasch nachgewiesene Rechnungsfehler genau wieder compensirt und die von Regnault selbst gegebene Zahl als Endresultat aller Berichtigungen erhalten wird.

Kletzinsky (7) fand nach längerem Durchleiten von Luft durch reine Kalilauge kein Jod in derselben (8), wohl

(1) Compt. rend. XLIII, 89. 316; Chem. Centr. 1856, 622. 738. — (2) Ann. ch. phys. [3] XLIX, 168. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1855, 318. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 390. — (5) Jahresber. f. 1851, 2. — (6) Pogg. Ann. XCVIII, 178. — (7) Aus Heller's Archiv XII, 384 in Chem. Centr. 1856, 818. — (8) Ueber das Vorkommen von Jod in der Luft vgl. Jahresber. f. 1850, 267 f.; f. 1851, 319 f.; f. 1852, 341; f. 1853, 329 f.; f. 1854, 309.

Atmosphärische Luft.

aber Spuren von Salpetersäure. A. Vogel d. j. (1) fand in dem Wasser, das durch Schmelzen von Hagelkörnern erhalten war, kein Jod, aber entschieden Salpetersäure.

Hlasiwetz (2) hat die Resultate von Versuchen mitgetheilt, welche er zur Bestimmung des Kohlensäuregehalts der Luft unternommen hatte. Nach dem Brunner'schen Verfahren: Luft, die vorher durch Schwefelsäure getrocknet worden, mittelst eines Aspirators über Kalilauge zu leiten und aus der Gewichtszunahme der Kaliröhren (unter Berücksichtigung des aus diesen abgedunsteten und durch eine Schwefelsäureröhre zurückgehaltenen Wassers) den Kohlensäuregehalt der durchgeleiteten Luft zu entnehmen — erhielt er ungenügende und nicht untereinander übereinstimmende Resultate, seiner Ansicht nach, weil die zum Trocknen der Luft angewendete Schwefelsäure schon Kohlensäure absorbire (3), weil die Kalilauge auch Sauerstoff absorbire, und weil die Wägungen von Glasapparaten mit grofser Oberfläche zu unsicher seien. Hlasiwetz selbst hat ein anderes Verfahren zur Bestimmung des Kohlensäuregehalts der Luft in Vorschlag gebracht, welches darin besteht, zwei Gefäfse von gleichem Inhalt, welche mit Luft gefüllt sind und deren eines ein Absorptionsmittel für Kohlensäure in einem verschlossenen Röhrchen von dünnem Glas enthält, bei constanter Temperatur mittelst einer Röhre, in welcher sich ein Flüssigkeitstropfen befindet, in Verbindung zu bringen, dann das dünne Röhrchen durch Erschütterung zu zerbrechen und so eine Absorption der Kohlensäure in dem einen Gefäfs einzuleiten, auf deren Gröfse durch die Verschiebung des Flüssigkeitstropfen geschlossen werden könne. Er fand indessen auch bei Versuchen mit einem solchen Apparat Schwierigkeiten und Fehlerquellen, welche die Erlangung brauchbarer Resultate noch verhinderten.

(1) N. Repert. Pharm. V, 3; Chem. Centr. 1856, 868. — (2) Wien. Acad. Ber. XX, 189; Chem. Centr. 1856, 515. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 334.

Ammoniak.

Bouis (1) machte Mittheilungen über den Gehalt verschiedener französischer Mineralwasser, namentlich Schwefelwasser, an Ammoniak. Er hebt hervor, dafs die unmittelbar aus dem Granit entspringenden warmen Schwefelwasser kein Ammoniak enthalten, die aus neueren Formationen entspringenden Schwefelwasser aber oft erhebliche Mengen dieses Alkalis zeigen.

Zur Darstellung von Ammoniakgas empfiehlt Harms (2), gewöhnliches kohlens. Ammoniak mit dem zwei- bis dreifachen Gewicht Kalkhydrat gemengt und mit einer Schichte Kalkhydrat überdeckt gelinde zu erwärmen; das entwickelte Gas sei frei von Kohlensäure.

Carius (3) hat Untersuchungen angestellt über die Absorption des Ammoniaks durch Wasser. Er bestimmte für bekannte Volume der Flüssigkeit, welche durch Sättigen von Wasser mit reinem Ammoniakgas bei verschiedenen, zwischen 0 und 25° liegenden Temperaturen erhalten war, den Gehalt an Ammoniak durch Titriren mit verdünnter Schwefelsäure, und das spec. Gewicht; letzteres fand er für eine bei t^0 mit Ammoniak gesättigte Flüssigkeit bei derselben Temperatur, gegen das von Wasser bei 4° als Einheit, ausdrückbar durch die Formel :

$$s = 0,85855 + 0,0026269\,t - 0,0000383\,t^2;$$ sie giebt

für t =	0°	5°	10°	15°	20°	25°
s =	0,8585	0,8658	0,8766	0,8858	0,8928	0,8984.

Da hiernach bekannt war, wie viel 1 CC. der bei den verschiedenen Versuchstemperaturen gesättigten Flüssigkeit wog und wie viel Ammoniak dem Gewicht nach darin enthalten war, so war auch die Menge des darin enthaltenen Wassers bekannt, und es liefs sich berechnen, wieviel Volume Ammoniakgas (c), bei 0° und 760^{mm} Barometerstand gemessen gedacht, unter dem letztern Druck

(1) Compt. rend. XLII, 1269; J. pr. Chem. LXX, 252. — (2) Arch. Pharm. [2] LXXXVI, 282. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCIX, 129; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 794.

Ammoniak. durch 1 Vol. Wasser bei einer der Versuchstemperaturen absorbirt wurden. Die Interpolationsformel, welche die in dieser Beziehung erhaltenen Resultate zusammenfafst, ist :

$c = 1049{,}624 - 29{,}4963\,t + 0{,}676874\,t^2 - 0{,}0095621\,t^3$; sie giebt

für $t =$	0°	5°	10°	15°	20°	25°
$c =$	1049,6	917,9	812,8	727,2	654,0	585,9

In 1 Vol. bei gewöhnlicher Temperatur (bei 14°) nicht gesättigter Ammoniakflüssigkeit sind nach weiteren Bestimmungen von Carius enthalten w Vol. Wasser, wenn a das Volum des darin enthaltenen Ammoniaks, als Gas bei 0° und unter 760^{mm} Druck gemessen, bedeutet :

a	400	350	300	250	200	150	100	50
w	0,5854	0,6324	0,6794	0,7300	0,7849	0,8390	0,8901	0,9461

Aus seinen Versuchen leitet Carius endlich noch folgende Tabelle für den Ammoniakgehalt A (in Gewichtsprocenten der Flüssigkeit) von wässerigem Ammoniak ab, das bei 14° das spec. Gew. S hat :

S	A	S	A	S	A	S	A	S	A	S	A
0,8844	36	0,8976	30	0,9133	24	0,9314	18	0,9520	12	0,9749	6
0,8864	35	0,9001	29	0,9162	23	0,9347	17	0,9556	11	0,9790	5
0,8885	34	0,9026	28	0,9191	22	0,9380	16	0,9593	10	0,9831	4
0,8907	33	0,9052	27	0,9221	21	0,9414	15	0,9631	9	0,9873	3
0,8929	32	0,9078	26	0,9251	20	0,9449	14	0,9670	8	0,9915	2
0,8953	31	0,9106	25	0,9283	19	0,9484	13	0,9709	7	0,9959	1

Carius hatte bei seiner Untersuchung als hauptsächlichstes Ziel die Entscheidung der Frage, ob ein in Wasser so reichlich lösliches Gas, wie das Ammoniakgas, doch noch den Gesetzen folgt, welche namentlich die von Bunsen ausgeführten und veranlafsten Untersuchungen (1) für die Gasabsorption im Allgemeinen festgestellt haben. Es ergab sich, dafs dieses allerdings der Fall ist. Bei der Ermittelung der Zusammensetzung von Gemengen aus Ammoniakgas und Wasserstoffgas, welche bei den verschiedenen

(1) Jahresber. f. 1855, 278 ff.

Versuchen die Bestandtheile in sehr verschiedenen Verhältnissen enthielten, nach der von Bunsen angegebenen absorptiometrischen Methode (1) — die sich darauf stützt, dafs das von einer Flüssigkeit unter sonst gleichen Umständen absorbirte Volum eines Gases, wenn immer unter demselben Druck gemessen, dem Druck proportional ist, welchen dasselbe Gas in dem vorhandenen Raume ausübt — wurden sehr genügende Resultate erhalten, wonach sich schliefsen läfst, dafs auch bei dem Ammoniak die Menge des vom Wasser absorbirten Gases unter sonst gleichen Umständen dem Druck proportional ist.

Es war schon früher durch die Versuche von Kuhlmann bekannt, dafs, wenn Ammoniakgas mit atmosphärischer Luft über Platinschwamm geleitet wird, welcher bis etwas über 300° erhitzt ist, derselbe zum Glühen kommt und Salpetersäure und Untersalpetersäure sich bilden. Nach Schönbein (2) kann schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Oxydation des Stickstoffs des Ammoniaks unter Beihülfe von Platin bewirkt werden. Läfst man mit wässerigem Ammoniak benetzten Platinmohr mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft auch nur kurze Zeit in Berührung und zieht dann mit destillirtem Wasser aus, so enthält die Flüssigkeit salpetrigs. Ammoniak, kenntlich daran, dafs es den mit verdünnter Schwefelsäure und reinem Jodkalium versetzten Stärkekleister bläut. Dichtes Platin bedingt diese Oxydation des Ammoniaks erst bei höherer Temperatur; ein spiralförmig aufgerollter und nicht ganz bis zum Glühen erhitzter dicker Platindraht bewirkt, wenn in eine mit concentrirtem wässerigem Ammoniak benetzte und Luft enthaltende Flasche eingeführt, die Bildung weifser Nebel von salpetrigs. Ammoniak. Auch das Kupfer bewirkt diese Oxydation des Ammoniaks; werden 50 Grm. fein zertheil-

(1) Jahresber. f. 1855, 756 ff. — (2) Berl. Acad. Ber. 1856, 580; Pogg. Ann. C, 292; J. pr. Chem. LXX, 129; Chem. Centr. 1857, 60; Phil. Mag. [4] XII, 457; Arch. ph. nat. XXXIII, 346.

Ammoniak. ten metallischen Kupfers in einer Sauerstoff oder Luft enthaltenden Flasche mit concentrirtem wässerigem Ammoniak befeuchtet und die Flasche verschlossen oder bedeckt, so erwärmt sich das Kupferpulver und es zeigen sich weifse Nebel von salpetrigs. Ammoniak. Auch in der blauen Flüssigkeit, welche sich bei Einwirkung von metallischem Kupfer und wässerigem Ammoniak auf Luft, unter rascher Absorption des Sauerstoffs der letzteren, bildet, ist nicht nur Kupferoxyd-Ammoniak, sondern auch salpetrigs. Ammoniak enthalten; Schönbein erwähnt einer ihm von Wöhler mitgetheilten Beobachtung, dafs aus einer solchen blauen Flüssigkeit Schwefelsäure rothbraune Dämpfe entwickelte. — Im Anschlufs an diese letztere Beobachtung hat Tuttle (1) gefunden, dafs die bei mehrtägiger Einwirkung der Luft auf Kupferspähne, welche mit Ammoniak übergossen aus der Flüssigkeit noch herausragten, entstandene blaue Flüssigkeit hinlänglich viel salpetrige Säure enthielt, dafs nach Austreiben des überschüssigen Ammoniaks durch Erwärmen, Destilliren der Flüssigkeit mit reiner Schwefelsäure und Auffangen der Dämpfe in Kalkmilch, Ausfällen des freien Kalks in der Vorlage mittelst Kohlensäure und Eintrocknen des Filtrats salpetrigs. Kalk, allerdings in geringer Menge, erhalten werden konnte. Eine an salpetriger Säure reichere Flüssigkeit wurde erhalten, als man Ammoniak durch einen mit Kupferspähnen gefüllten und mittelst Asbest lose verstopften Trichter fliefsen liefs und die ablaufende Flüssigkeit wiederholt auf das Kupfer zurückgofs. Salpetrige Säure bildete sich auch bei dem Durchleiten eines Gemenges von Luft, Wasserdampf und Ammoniakgas durch ein langes, mit Kupferspähnen gefülltes Glasrohr. Nach mehrwöchentlichem Stehen einer ammoniakalischen Lösung von Kupferoxydhydrat an der Luft enthielt die Flüssigkeit keine salpetrige Säure; Spuren dieser Säure bildeten sich aber, als eine farblose Lösung von Kupferoxydul der Luft ausgesetzt

(1) Ann. Ch. Pharm. CI, 283; J. pr. Chem. LXX, 505.

wurde und sich bläute. Nach Tuttle's Ansicht findet die Oxydation des Ammoniaks gleichzeitig mit der des Kupfers statt und ist sie durch diese bedingt.

Ammonium.

In früheren Jahresberichten (1) wurde die Aufstellung und Durchführung der Ansicht besprochen, in einer Reihe von Verbindungen, welche sich durch Einwirkung von Ammoniak auf Metallsalze bilden, habe man als Basis eine dem Ammoniak oder als Radical eine dem Ammonium analog constituirte Atomgruppe anzunehmen, die sich von dem Ammoniak oder dem Ammonium in der Art ableite, dafs ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch ein Metall oder auch durch Ammonium selbst ersetzt seien. Andererseits hat eine frühere, von L. Gmelin (2) angenommene Ansicht, in solchen Verbindungen das Ammoniak als mit einem Metalloxyd zu einer Basis von dem Sättigungsvermögen des letzteren vereinigt zu betrachten, stets noch Vertreter gefunden, für die Verbindungen der s. g. Platinbasen und ähnlicher Verbindungen anderer Platinmetalle namentlich an Claus (3) und Otto (4).

In ausgedehnter Weise hat Weltzien (5) die Annahme, dafs Atomgruppen von der Constitution und dem Verhalten des Ammoniums existiren, welche sich von ihm durch Substitution von Metallen an die Stelle des Wasserstoffs ableiten, — nutzbar zu machen gesucht, um eine Uebersicht über die Zusammensetzung einer grofsen Zahl von Verbindungen zu gewinnen. Er hat zu dem Ende die Constitution der durch Einwirkung von Ammoniak auf Metallsalze entstehenden Verbindungen nicht lediglich auf die bekannter Ammoniumverbindungen zurückgeführt, sondern auch für Verbindungen nach anderen Aequivalentver-

(1) Jahresber. f. 1850, 335. 450; f. 1851, 496; f. 1852, 428; f. 1853, 382. — (2) Handb. d. Chem., 4. Aufl., III, 738 ff. — (3) Jahresber. f. 1854, 369; f. 1855, 433. — (4) Graham-Otto's Lehrb. d. Chem., 3. Aufl., II, 3. Abth., 839 ff. — (5) Ann. Ch. Pharm XCVII, 19; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 114.

Ammonium. hältnissen, als sie bei denen des Ammoniums vorkommen, angenommen, in ihnen könne Metall durch Ammonium oder ein Substitutionsproduct des Ammoniums substituirt sein. So vergleicht er z. B. die aus Kupferjodür und Ammoniak entstehende Verbindung $Cu_2J + 2 NH_3$ dem Kupferjodür, als $(H_3CuN)_2J$; die aus Quecksilberchlorür und Ammoniak entstehende $Hg_2Cl + NH_3$ dem Quecksilberchlorür, als $(H_3HgN)HgCl$; die aus Eisenchlorid und Ammoniak entstehende $Fe_2Cl_3 + NH_3$ dem Eisenchlorid, als $(H_3FeN)FeCl_3$; die von Claus (1) beschriebene und von diesem als Ir_2O_3, 5 NH_3 betrachtete Iridiumbase betrachtet er als dem Eisenoxyd analog constituirt, als $(Ir [H_4N] H_2N) (Ir [H_4N]_2HN) O_3$, u. s. w. Namentlich hat er für die s. g. ammoniakalischen Kobaltverbindungen, für die Verbindungen der s. g. Platinbasen und ähnlicher Verbindungen von Platinmetallen, und für Quecksilberverbindungen seine Ansichten darüber dargelegt, welche Ammoniummolecule man in ihnen anzunehmen habe (vgl. diesen Bericht bei Kobalt, Quecksilber und Platin). — Claus (2), welcher die Voraussetzungen, auf welchen die Aufstellung derartiger Formeln beruht (namentlich dafs Wasserstoff in dem Ammonium durch Ammonium vertretbar sei), unwahrscheinlich findet, hat diese Ansichten bekämpft. Die Thatsache, dafs bei dem Zutreten von Ammoniak, und zwar verschiedener Aequivalentmengen desselben, zu Metallchlorid neutrale Verbindungen entstehen können, glaubt er am einfachsten und besten so ausgedrückt, dafs man in diesen Verbindungen Ammoniak in einem passiven Zustand (im Gegensatz zu dem activen alkalischen in den Ammoniaksalzen) annehme, und dasselbe passive Ammoniak sei alsdann, wenn das Chlor in diesen Verbindungen durch Sauerstoff ersetzt wird und kräftige Basen entstehen, deren Sättigungscapacität aber nur von der Anzahl der darin enthaltenen Sauerstoffäquivalente abhängt, mit Metalloxyd

(1) Jahresber. f. 1855, 435. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCVIII, 317.

Ammonium.

gepaart in diesen Basen anzunehmen; die Zahl der Ammoniakäquivalente, die in dieser Weise im passiven Zustand mit einem Metalloxyd gepaart sein können, scheine sich nach der Zahl der Wasseräquivalente in dem Hydrat des Metalloxyds zu richten. Claus, welcher in den von solchen Basen sich ableitenden Chlorverbindungen passives Ammoniak mit Metall gepaart annimmt, vergleicht z. B. die Formel NH_3Hg_2Cl mit der Weltzien'schen $(H_3HgN)HgCl$, seine Formel $5NH_3Ir_2Cl_3$ mit der Weltzien'schen $(Ir[H_4N]H_2N)(Ir[H_4N]_2HN)Cl_3$ u. s. w.; er findet die seinigen einfacher und zur Erklärung der bezüglich solcher Verbindungen beobachteten Thatsachen besser geeignet; ein specielleres Eingehen auf die Einzelnheiten ist hier nicht zulässig. — Weltzien (1) hat auf die Einwendungen von Claus, und namentlich um einige Mifsverständnisse über von ihm aufgestellte Formeln zu berichtigen, geantwortet; er hebt noch hervor, wie die Thatsache, dafs das Aethylamin aus einer Ammoniak-Metallverbindung das Ammoniak verdrängt, nicht für Claus' Ansicht spreche, da alsdann die Tendenz eines Ammoniak-Moleculs, in den passiven Zustand überzutreten, um so gröfser sein müsse, mit je stärkerer Verwandtschaft es wirke. — Die beiden entgegengesetzten Ansichten haben übrigens noch andere Vertheidiger gefunden; die Verbindungen der s. g. Platinbasen sind unter Annahme von Ammoniummoleculen noch von Kolbe und Grimm betrachtet worden (vgl. bei Platin), Verbindungen aus Kupferoxydsalzen mit Ammoniak in dem Sinne Claus' hingegen von Schweizer (vgl. bei Kupfer).

Metalle im Allgemeinen.

H. Sainte-Claire Deville (2) hat, bei Gelegenheit der Beschreibung der von ihm zur Hervorbringung sehr hoher Temperaturen angewendeten Apparate, auch über mehrere sehr strengflüssige Metalle, welche in gröfse-

(1) Ann. Ch. Pharm. C, 108. — (2) Ann. ch. phys. [3] XLVI, 182; Dingl. pol. J. CXL, 428; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CII, 326.

Metalle im Allgemeinen.

ren Mengen zu schmelzen ihm gelang, Mittheilungen gemacht. Die Beschreibung der von ihm erdachten Vorrichtungen hat Deville durch Zeichnungen erläutert; da die letzteren für ein genaueres Verständnifs nöthig sind, können wir hier nur kurz die Einrichtung jener Apparate angeben. Sehr starke Hitze läfst sich mittelst einer Gebläslampe hervorbringen, in welcher Terpentinöldampf verbrannt wird; eine noch höhere Temperatur, welche Deville als Blauglühhitze bezeichnet, wird in einem Ofen hervorgebracht, in welchem kleine Coaksstücke (damit das Brennmaterial möglichst grofse Oberfläche habe) verbrannt werden. Bei so hohen Temperaturen, wie sie dieser Ofen hervorbringt, schmelzen die besten irdenen Schmelztiegel; als die Ursache hiervon betrachtet Deville die der kiesels. Thonerde in ihnen beigemischten Verunreinigungen, denn reine Verbindungen von Kieselsäure mit Thonerde, namentlich mit vorherrschender Basis, sind viel schwieriger schmelzbar (1). Deville verwendete zu seinen Versuchen bei sehr hoher Temperatur Tiegel aus Aetzkalk, oder aus einem Gemenge von Thonerdehydrat mit wasserfreier Thonerde oder Kalk geformte und getrocknete Tiegel, oder Tiegel oder Röhren, welche aus der in Gasretorten sich absetzenden Kohle gefertigt waren (zur Reinigung dieser aus Kohle angefertigten Gefäfse von Schwefel, Eisen, Kieselerde und Thonerde glüht sie Deville in einem irdenen Tiegel, in welchen ein Rohr eingekittet ist, durch welches Chlorgas zugeleitet wird). Mittelst jenes Ofens und solcher Tiegel schmolz Deville mehrere sehr strengflüssige Metalle. — *Platin* schmolz leicht in einem Kalktiegel (das in einem Kohlentiegel geschmolzene Platin ist kohle- und siliciumhaltig und spröde). Das geschmolzene Platin ist

(1) Auch reine Kieselerde gehört zu den schwerschmelzbarsten Körpern. In dem von Deville beschriebenen Ofen liefs sich Quarz in einem Graphittiegel noch zum Schmelzen erhitzen, ohne indefs zusammenzufliefsen.

ganz dicht, während das in gewöhnlicher Weise dargestellte Platin nach Deville immer noch porös ist; das erstere läfst sich in dünnes Blech ausgewalzt auf Kupfer zu plattirten Gefäfsen verarbeiten, welche Salpetersäure enthalten können, ohne dafs diese durch das Platin hindurch das Kupfer angreift (1); es scheint als dünnes Blech in einem Gemenge von Sauerstoff- und Wasserstoffgas Wasserbildung nicht zu bewirken; es ist dehnbarer und weicher, als das gewöhnliche Platin. Etwas über seinen Schmelzpunkt erhitzt verdampft das Platin mit grofser Leichtigkeit. — Reines Manganoxydoxydul wurde mit etwas weniger Zuckerkohle, als zur vollständigen Reduction nöthig gewesen wäre, in einem Kalktiegel der starken Hitze ausgesetzt; das *Mangan* schmolz zu einem einzigen Klumpen, welchen eine geringe Menge einer violettrothen krystallinischen Substanz umgab; es ist röthlich, wie das Wismuth, sehr hart und sehr spröde; sein Pulver zersetzt, wie Regnault bereits beobachtete, das Wasser schon bei einer der gewöhnlichen sehr nahe kommenden Temperatur. — Chromoxyd mit einer zur vollständigen Reduction unzureichenden Menge Kohle im Kalktiegel erhitzt schmolz, ohne indefs zu Einem Klumpen zusammenzufliefsen (die Hitze war stark genug, dafs Platin sich dabei verflüchtigt hätte; das geschmolzene Metall war von Oxyd und etwas krystallinischem Chromoxyd-Kalk umgeben). Das so erhaltene Chrom hat die Härte des Corunds; es wird bei gewöhnlicher Temperatur von Salzsäure sehr leicht, von verdünnter Schwefelsäure kaum, von verdünnter oder concentrirter Salpetersäure gar nicht angegriffen. — Zur Darstellung von reinem *Nickel* wurde käufliches Nickel in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Abscheidung des Eisenoxyds mit einem Ueber-

Metalle im Allgemeinen.

(1) Deville ist der Ansicht, dafs mit Platin, das durch Zusammenschweifsen erhalten ist, solche plattirte Gefäfse, die der Einwirkung der Salpetersäure widerstehen, nicht erhalten werden können; vgl. hingegen Jahresber. f. 1850, 631 f.

Metalle im Allgemeinen. schufs von Nickel abgedampft, der Rückstand mit Wasser behandelt, in die verdünnte Lösung ein grofser Ueberschufs von Schwefelwasserstoff geleitet, die Flüssigkeit abfiltrirt, ohne den Filterrückstand auszuwaschen, das Filtrat eingekocht, die concentrirte Flüssigkeit nach der Beseitigung des ausgeschiedenen Schwefels mit einer heifs bereiteten Lösung von Oxalsäure versetzt (die Fällung ist vollständig, wenn man während einiger Minuten zum Sieden erhitzt; die Flüssigkeit mufs sehr sauer sein, wenn das oxals. Nickeloxydul sich rein ausscheiden soll), und das gefällte oxals. Nickeloxydul bei Luftabschlufs geglüht und dann im Kalktiegel stark erhitzt, wo es zu Einem Klumpen zusammenflofs. Das so erhaltene Nickel läfst sich leicht, und ohne dafs es sich erheblich oxydirt, schmieden; sein Hammerschlag ist dunkelgrün; es ist ungemein dehnbar und läfst sich zu dem feinsten Drahte ausziehen, welcher erst bei der $^3/_2$ fachen Belastung zerreifst, wie gleich dicker Eisendraht; in concentrirter Salpetersäure verhält es sich passiv. Deville erhielt das Nickel auf dem angegebenen Wege fast ganz rein, mit nur 0,3 pC. Silicium und 0,1 pC. Kupfer als Verunreinigung; 100 Th. dieses Metalls gaben 262 Th. wasserfreies schwefels. Salz, in Einklang mit dem von Berzelius für das Nickel bestimmten Atomgewicht. — In derselben Weise, wie das Nickel, wurde auch reines *Kobalt* dargestellt und geschmolzen. Das so erhaltene Kobalt steht in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften dem Nickel sehr nahe; es ist eben so dehnbar, hat aber noch gröfsere Festigkeit, welche bei Drähten die doppelte von der des Eisens ist.

Kalium. Salze desselben. Bei dem gewöhnlich zur Darstellung von *Jodkalium* angewendeten Verfahren — 3 Th. Jod mit Eisen und Wasser zusammen zu bringen, in der abfiltrirten Lösung von Eisenjodür 1 Th. Jod zu lösen, sie dann mit Aetzkali oder kohlens. Kali zu fällen, und die Lösung von Jodkalium von dem niedergeschlagenen Eisenoxydoxydul zu trennen — geht die Lösung des Jods in dem Eisenjodür nur langsam

Kalium. Salze desselben.

vor sich, und sie darf nicht in eisernen Gefäfsen vorgenommen werden. Zur Beseitigung dieser Unannehmlichkeiten empfiehlt Liebig (1), aus 3 Th. Jod wie gewöhnlich Eisenjodür zu bereiten, dann aber 1 Th. Jod nicht in dem Eisenjodür, sondern in verdünnter Kalilauge zu lösen und mit dieser Lösung die Eisenjodürlösung zu fällen. Die Quantität der Kalilauge mufs etwas geringer sein, als zur Fällung nöthig ist, welche zuletzt durch vorsichtigen Zusatz von kohlens. Kali vollständig gemacht wird; Erwärmen oder Kochen ist dabei nicht nöthig. Der breiartige Niederschlag, welcher zuerst in seiner Masse sehr ungleichförmig aussieht, wird, wenn man ihn unter wiederholtem Umrühren über Nacht stehen läfst, zu Aethiops martialis, aus welchem das Jodkalium leicht ausgewaschen werden kann. Werden 2 Th. Jod zur Darstellung von Eisenjodür genommen und 1 Th. Jod in der Kalilauge gelöst, die dann zur Fällung verwendet wird, so schlägt sich Eisenoxydhydrat nieder, welches sich gleichfalls, doch nicht ganz so gut wie der Aethiops, auswaschen läfst.

Marignac (2) fand an vollständiger ausgebildeten Krystallen *des zweifach-schwefels. Kali's* aufser den schon früher (3) beobachteten Flächen $0 P . P . \bar{P} \infty . \frac{1}{2} \bar{P} \infty$ auch $\frac{1}{2} P$, $\infty \bar{P} 2$, $\infty \bar{P} \infty$, $\breve{P} \infty$ und $2 \breve{P} \infty$; seine neueren Winkelmessungen stimmen mit den bereits mitgetheilten überein (4). Er glaubt, dieses Salz sei wahrscheinlich dimorph, sofern eine concentrirte Lösung desselben bei dem Erkalten lange dünne Krystalle von anderem Habitus, als die oben beschriebenen rhombischen, gab, welche aber auch

(1) Ann. Ch. Pharm. C, 339; Dingl. pol. J. CXLIII, 281. — (2) In der S. 19 angef. Abhandl. — (3) Jahresber. f. 1855, 334. — (4) Kobell (in der S. 156 angef. Abhandl.) beobachtete an Krystallen des zweifach-schwefels. Kali's die Combination $P . \frac{1}{2} P . \bar{P} \infty . 0 P . \infty \bar{P} \infty$, und die Neigung $P : P$ im brachydiagonalen Hauptschnitt = 104°, im basischen = 142°30′, woraus sich für $P : P$ im makrodiagonalen Hauptschnitt 88°8′ berechnet.

Kalium. Salze desselben.

die Zusammensetzung KO, HO, 2 SO_3 hatten. (Dafs das zweifach-schwefels. Kali dimorph sei, hatte schon früher Mitscherlich angegeben, welcher die bei dem Erstarren des geschmolzenen Salzes sich bildenden Krystalle monoklinometrisch fand.) — Ein $\frac{4}{3}$-*schwefels. Kali* erhält man nach Marignac, wenn man das zweifach-saure Salz in überschüssigem Wasser löst, die Lösung in der Wärme so weit concentrirt, dafs sie bei dem Abkühlen eine kleine Menge Krystalle giebt, die Mutterlauge wiederum etwas concentrirt und krystallisiren läfst, u. s. f.; es scheidet sich dann zuerst 1 f.-saures Salz, dann $\frac{4}{3}$-saures und zuletzt 2 f.-saures Salz aus. Das $\frac{4}{3}$-saure Salz, 3 KO, HO, 4 SO_3, bildet monoklinometrische Krystalle, bald von dem Aussehen hexagonaler Tafeln, indem die vorwaltende Fläche $0 P$ durch $+ P$, $- P$, $\infty P \infty$ und $+ P \infty$ begrenzt wird, bald von dem Aussehen spitzer Rhomboëder, indem $- P$ und $+ P \infty$ vorherrschen, und $0 P$ als eine Abstumpfung der Endecken der scheinbaren Rhomboëder auftritt. Es ist $+ P : + P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 63^\circ 53'$, $- P : - P$ daselbst $= 74^\circ 56'$, $0 P : \infty P \infty = 102^\circ 41'$, $0 P : + P \infty = 114^\circ 56'$, $0 P : + P = 102^\circ 53'$, $0 P : - P = 114^\circ 15'$.

Natrium.

Alex. Müller (1) beschrieb die glänzenden Verbrennungserscheinungen, welche Kalium und Natrium zeigen, wenn sie in einen befeuchteten Löffel, welcher in Sauerstoff befindlich ist, geworfen werden (das Natrium entzündet sich nicht sogleich, manchmal, auch wenn nur wenig Wasser in dem Löffel befindlich und dieser erwärmt war, gar nicht; Bildung von Knallgas und Explosion kann eintreten). F. W. Griffin (2) machte Mittheilung über Explosionen, welche er nach dem Einbringen von Natrium in eine mit Wasser gefüllte und mit Wasser abgesperrte Glasröhre

(1) J. pr. Chem. LXVII, 172. — (2) Phil. Mag. [4] XII, 78; Instit. 1856, 392.

Natrium. Salze desselben.

beobachtete, als die Einwirkung schon einige Zeit gedauert hatte, und die er in der Art erklärt, dafs das Wasser rings um das Natriumkügelchen in den sphäroïdalen Zustand übergegangen sei, bei dessen Aufhebung durch Abkühlen des Metallkügelchens eine plötzliche Dampf- und Gasentwickelung stattgefunden habe. Malaguti (1) besprach eine Explosion, welche sich nach dem Aufwerfen eines Natriumkügelchens auf eine dünne Schichte Wasser zeigte, und welche er daraus erklärt, dafs das angewendete Natrium porös gewesen sei und Steinöl aufgesogen enthalten habe.

Für das krystallisirte wasserhaltige *Jodnatrium* fand Croft (2) die von Mitscherlich gegebene Formel NaJ + 4 HO bestätigt.

Loewel (3) hat seine Untersuchungen über s. g. übersättigte Salzlösungen und namentlich die übersättigten Lösungen des *schwefels. Natrons* fortgesetzt. Wir führen hier an, was dem in früheren Jahresberichten (4) über diesen Gegenstand bereits Mitgetheilten zur Ergänzung gereicht. — Das schwefels. Natron kann in dreierlei Zuständen in Wasser gelöst sein : als wasserfreies Salz NaO, SO_3, als gewöhnliches Glaubersalz NaO, SO_3 + 10 HO, und als Salz NaO, SO_3 + 7 HO. — Bezüglich der Lösungen des wasserfreien schwefels. Natrons fand Loewel Folgendes. Erhitzt man Glaubersalzkrystalle, bis die durch das Schmelzen derselben entstehende Flüssigkeit zu sieden beginnt, und verschliefst dann das von der Wärmequelle weggenommene Gefäfs sogleich, so findet sich etwas wasserfreies Natron in Form eines krystallinischen Pulvers am Boden des Gefäfses. In dem Mafse, als die Flüssigkeit in dem verschlossenen Gefäfse erkaltet, löst sich, wenn öfters umgeschüttelt wird, mehr und mehr von dem wasserfreien Salze auf, bis

(1) Cimento IV, 400. — (2) Chem. Gaz. 1856, 122; J. pr. Chem. LXVIII, 400. — (3) Ann. ch. phys. [3] XLIX, 32; Anzeige der Resultate Compt. rend. XLIII, 709; Instit. 1856, 366. — (4) Jahresber. f. 1850, 294; f. 1851, 333 f.; f. 1852, 358.

Natrium. Salze desselben.

die Temperatur auf 18° gesunken ist, wo nun bei noch weiterem Abkühlen sich auf dem noch ungelösten Rest von NaO, SO_3 Krystalle des Salzes $NaO, SO_3 + 7 HO$ abzusetzen beginnen. Ueber 18° geht unter diesen Umständen (in den verschlossenen Gefäfsen) das mit der Salzlösung in Berührung befindliche wasserfreie Salz nicht in Hydrat über; unter 18° und in Berührung mit den ausgeschiedenen Krystallen von $NaO, SO_3 + 7 HO$ wird das noch im festen Zustand vorhandene wasserfreie Salz sehr langsam (vollständig oft erst nach mehreren Monaten) zu demselben Hydrat. Die Lösungen des wasserfreien schwefels. Natrons beharren als solche bei gewöhnlicher Temperatur nur in verschlossenen Gefäfsen; bei Berührung mit der Luft oder einem Glaubersalzkrystall scheiden sich aus ihnen Krystalle von $NaO, SO_3 + 10 HO$ aus. Die Löslichkeit des wasserfreien schwefels. Natrons, welche mit der Zunahme der Temperatur abnimmt, ist in der S. 324 folgenden Tabelle genauer angegeben. — Die Löslichkeit des Glaubersalzes $NaO, SO_3 + 10 HO$ hat Loewel für verschiedene Temperaturen nochmals bestimmt. Diese Löslichkeit nimmt zu bis zu 34°, wo der Uebergang des Salzhydrats in wasserfreies Salz erfolgt. Bei 34° schmelzen die Glaubersalzkrystalle allmälig in ihrem Krystallwasser; so lange die gesättigte Flüssigkeit noch mit einem grofsen Ueberschufs unveränderter Glaubersalzkrystalle in Berührung ist, zeigt sie den Salzgehalt, welcher einer bei 34° gesättigten Lösung von $NaO, SO_3 + 10 HO$ zukommt (auf 100 Wasser 55,00 wasserfreies Salz), aber wenn die Schmelzung sich weiter erstreckt, beginnt wasserfreies Salz sich abzuscheiden, und wenn alle Glaubersalzkrystalle geschmolzen sind, wird der Salzgehalt der Flüssigkeit nach und nach zu dem einer Lösung von wasserfreiem Salz bei 34° entsprechenden (auf 100 Wasser 49,53 wasserfreies Salz). Wird wasserfreies schwefels. Natron mit Wasser bei 0 bis 32° zusammengebracht, so backt das Salz zu einer festen Masse zusammen und die Flüssigkeit nimmt den Salzgehalt an, welcher für

Natrium. Salze desselben.

die Versuchstemperatur einer Lösung von $NaO, SO_3 + 10 HO$ zukommt; wird aber das Gefäfs in Wasser von 34° getaucht, so zertheilt sich die bis dahin feste Salzmasse (durch Rückbildung von wasserfreiem Salz) alsbald und die Flüssigkeit nimmt den Salzgehalt an, welcher einer Lösung von wasserfreiem schwefels. Natron bei 34° zukommt. Das anscheinende Maximum der Löslichkeit des schwefels. Natrons bei 34° beruht darauf, dafs es unter gewöhnlichen Umständen sich in Wasser bis zu 34° als $NaO, SO_3 + 10 HO$ löst, dessen Löslichkeit mit der Temperatur zunimmt, über 34° aber als wasserfreies NaO, SO_3, dessen Löslichkeit mit der Temperatur bis zu 103°,7 (dem Siedepunkt der gesättigten Lösung) abnimmt. — Für das aus heifs gesättigten und bei Abschlufs der Luft erkalteten Lösungen in der Nähe von 0° anschiefsende Salz $NaO, SO_3 + 7 HO$ hat Loewel gleichfalls neue Bestimmungen der Löslichkeit für verschiedene Temperaturen ausgeführt; gesättigte Lösungen dieses Hydrats erhielt er für höhere Temperaturen, indem er bei niedriger Temperatur von der die Krystalle bedeckenden Flüssigkeit einen Theil wegnahm (1) und dann die Krystalle mit dem Rest der Flüssigkeit etwas weiter zur Bildung einer wiederum gesättigten Lösung erwärmte. Die Resultate der Löslichkeitsbestimmungen für $NaO, SO_3 + 7 HO$ sind gleichfalls S. 324 angegeben. Wird eine, einen Ueberschufs von Krystallen dieses Salzhydrats enthaltende Flüssigkeit bis zu 27° erwärmt, so verhalten sich diese ganz entsprechend wie die Krystalle von $NaO, SO_3 + 10 HO$ bei 34°; sie schmelzen und die Lösung setzt Krystalle von wasserfreiem schwefels. Natron ab.

Folgende Tabelle enthält die Löslichkeitsbestimmungen für wasserfreies schwefels. Natron und seine verschiedenen Hydrate; für die letzteren ist angegeben, wieviel Hydrat

(1) Das Wegnehmen eines Theils der Flüssigkeit geschah mittelst einer vorher erhitzten Pipette, welche die Lösung in dem s. g. übersättigten Zustand beharren liefs; vgl. Jahresber. f. 1850, 295.

Natrium. Salze desselben.

und wieviel wasserfreies Salz in den bei den verschiedenen Temperaturen gesättigten Lösungen auf 100 Wasser kommen (die Löslichkeitsbestimmungen für wasserfreies Salz über 34° sind die älteren Gay-Lussac'schen). Auf 100 Wasser kommen in gesättigter Lösung

Bei	von				
	NaO, SO_3	$NaO, SO_3 + 10 HO$		$NaO, SO_3 + 7 HO$	
	Wasserfr. Salz	Wasserfr. Salz	Hydrat mit 10 HO	Wasserfr. Salz	Hydrat mit 7 HO
0°	—	5,02	12,16	19,62	44,84
10	—	9,00	23,04	30,49	78,90
15	—	13,20	35,96	37,43	105,79
18	53,25	16,80	48,41	41,63	124,59
20	52,76	19,40	58,35	44,73	140,01
25	51,53	28,00	98,48	52,94	188,46
26	51,31	30,00	109,81	54,97	202,61
30	50,37	40,00	184,09	—	—
33	49,71	50,76	323,13	—	—
34	49,53	55,00	412,22	—	—
40,15	48,78	—	—	—	—
50,40	46,82	—	—	—	—
59,79	45,42	—	—	—	—
70,61	44,35	—	—	—	—
84,42	42,96	—	—	—	—
103,17	42,65	—	—	—	—

Loewel erörtert, dafs das schwefels. Natron eigentlich drei Maxima der Löslichkeit hat : eins bei dem Erwärmen auf 34°, wenn man von dem Hydrat $NaO, SO_3 + 10 HO$ ausgeht, welches bei dieser Temperatur in schwerer lösliches wasserfreies Salz übergeht; eins bei dem Erwärmen auf 26 bis 27°, wenn man von dem Hydrat $NaO, SO_3 + 7 HO$ ausgeht, welches bei dieser Temperatur gleichfalls in schwerer lösliches wasserfreies Salz übergeht; und endlich eins bei dem Abkühlen auf 18°, wenn man von dem wasserfreien schwefels. Natron ausgeht, welches (entgegengesetzt wie bei den eben angeführten höheren Temperaturen) bei dieser Temperatur leichter löslich ist, als die Hydrate, und unter dieser Temperatur in $NaO, SO_3 + 7 HO$ übergeht. Bei diesen drei Temperaturen des Maximums der Löslichkeit ist in der Lösung auf 100 Th. Wasser nahezu dieselbe Menge wasserfreies Salz enthalten.

Natrium. Salze desselben.

Loewel hatte früher die s. g. übersättigten Lösungen des schwefels. Natrons als solche betrachtet, welche das leichter lösliche Hydrat NaO, SO_3 + 7 HO in sich enthalten, und die plötzliche Ausscheidung eines Theils des schwefels. Natrons aus ihnen als beruhend auf dem Uebergang des bisher gelösten Hydrats NaO, SO_3 + 7 HO in schwerer lösliches Hydrat NaO, SO_3 + 10 HO; er hatte angenommen, die Hydrate des schwefels. Natrons können als solche in wässerige Lösungen eingehen, und je nachdem das schwefels. Natron in der Form des einen oder des anderen Hydrats vorhanden sei, könne es in verschiedener Menge in Wasser zur Sättigung desselben gelöst sein. Er neigt indessen jetzt der Ansicht zu, das schwefels. Natron löse sich stets als wasserfreies Salz, nie als wasserhaltiges (in den mit NaO, SO_3 + 10 HO oder NaO, SO_3 + 7 HO bereiteten Lösungen sei nicht mehr das mit dem Salz nach festen Proportionen zu Hydrat vereinigt gewesene Wasser von dem Lösungswasser getrennt zu betrachten). Einen Grund zu der Abänderung seiner Ansicht findet er in der Beobachtung, dafs übersättigte Lösungen von schwefels. Natron nicht immer Krystalle von NaO, SO_3 + 7 HO schon bei der Temperatur absetzen, bei welcher sie mit diesem Hydrat gesättigt sein müfsten, sondern erst bei viel niedrigeren, und dafs eine Lösung, die bei 22 bis 24° mit dem Hydrat NaO, SO_3 + 7 HO gesättigt wird, bei dem Abkühlen nicht sofort, sondern erst bei 8 bis 7° Krystalle dieses Hydrats ausscheidet. Diese Thatsache und die Beobachtung, dafs aus 45 Th. Krystallen des Hydrats NaO, SO_3 + 10 HO und 50 Th. Wasser in verschlossenen Gefäfsen schon bei 29 bis 30° manchmal eine Lösung erhalten wird, welche sich bei dem Abkühlen wie eine übersättigte verhält, leiten ihn zu der Annahme, dafs das Hydrat mit 10 HO wie das mit 7 HO bei dem Auflösen, welches auch die Temperatur sei, stets sein Krystallwasser abgebe. Er gesteht zu, dafs nach dieser Ansicht eine Erklärung, wefshalb die unter verschiedenen Umständen gesättigten Lösungen

Natrium. Salze desselben.

von schwefels. Natron verschiedene Salzgehalte haben können, nicht gegeben werden kann. Die von Loewel angeführten Thatsachen dürften indefs auch als zu einer solchen Ansicht nothwendig hinführend nicht zu betrachten sein. Es scheint vielmehr, dafs allerdings die verschiedenen Hydrate als solche und das wasserfreie Salz als solches sich, unter besonderen Umständen, in Wasser lösen können und gerade hiernach dem schwefels. Natron eine verschiedene Löslichkeit bei derselben Temperatur zustehen kann, und dafs die Temperatur einen Einflufs auf den Uebergang aus dem einen Zustand des schwefels. Natrons in den andern ausübt; die genauere Untersuchung dieses Einflusses ist für die Aufklärung mancher der von Loewel beobachteten Thatsachen allerdings noch nothwendig. Nachgewiesen scheint es aber jetzt durch die neueren Untersuchungen Loewel's allerdings zu sein, dafs der s. g. Zustand der Uebersättigung bei den Lösungen von schwefels. Natron nicht immer darauf beruht, dafs sie das Salz als $NaO, SO_3 + 7 HO$ in sich enthalten, sondern dafs für gewisse Temperaturen er auch darauf beruhen kann, dafs das Salz im wasserfreien Zustand in der Lösung enthalten ist.

Lithium und Lithiumverbindungen.

C. v. Hauer (1) empfiehlt zur Darstellung des Lithions aus dem Lepidolith (dessen massenhaftes Vorkommen am Berge Hradisko bei Rozna in Mähren er beschreibt), denselben fein gepocht mit etwas mehr als der Hälfte seines Gewichts an Gyps gut gemengt in einem hessischen Tiegel einer zweistündigen Rothglühhitze auszusetzen, die nach dem Erkalten fest zusammengebackene, jedoch nicht geschmolzene Masse mit heifsem Wasser auszulaugen, die Flüssigkeit (welche fast die ganze Menge des im Lepidolith enthaltenen Kali's, Lithions und Mangans als schwefels. Salze, aufserdem etwas Thonerde und Gyps enthält) auf ein kleines Volum einzudampfen, die von dem auskrystalli-

(1) J. pr. Chem. LXVIII, 310; Dingl. pol. J. CXLII, 287.

Lithium und Lithiumverbindungen.

sirten schwefels. Kali und schwefels. Kalk getrennte Flüssigkeit mit Ammoniak, etwas Schwefelammonium und oxals. Ammoniak zu versetzen, die von dem (Thonerde, Schwefelmangan und oxals. Kalk enthaltenden) Niederschlag getrennte Flüssigkeit warm mit kohlens. Ammoniak zu fällen, und das gefällte kohlens. Lithion nach dem Auswaschen zur vollständigen Reinigung von Kali nochmals in einer Säure zu lösen und mit kohlens. Ammoniak zu fällen. So erhalte man fast alles in dem Lepidolith enthaltene Lithion.

Zur Darstellung von reinem Chlorlithium aus dem Spodumen von Goshen in Massachusetts erhitzt J. W. Mallet (1) dieses Mineral fein gepulvert mit dem 3- bis 4fachen Gewicht wasserfreien Aetzkalks und ³/₄ Chlorammonium gemischt möglichst stark in einem Windofen, behandelt die gepulverte und mit Wasser angerührte Masse mit überschüssiger Schwefelsäure, fällt die vom schwefels. Kalk abfiltrirte und concentrirte Flüssigkeit mit Chlorbaryum, dampft das Filtrat ein, löst den Rückstand, fällt die nun von Kieselerde freie Lösung mit Ammoniak, Schwefelammonium und kohlens. Ammoniak, dampft das Filtrat zur Trockne ein und erhitzt die Salzmasse bis zur vollständigen Verflüchtigung der Ammoniaksalze, löst den Rückstand und kocht die Lösung mit etwas reiner Kalkmilch, fällt die nun von Magnesia freie Lösung mit oxals. Ammoniak, dampft das Filtrat ein und erhitzt wiederum zur Verflüchtigung der Ammoniaksalze, behandelt den (vorher mit etwas Wasser befeuchteten und unter 100° getrockneten) Rückstand zur Abscheidung von Chlorkalium und Chlornatrium mit einer Mischung gleicher Volume wasserfreien Alkohols und Aethers und das aus der Lösung zur Trockne gebrachte Chlorlithium wiederholt mit dieser Mischung, bis es sich in derselben ohne Rückstand löst,

(1) Sill. Am. J. [2] XXII, 349; im Ausz. Chem. Centr. 1857, 97; Ann. Ch. Pharm. CI, 370; J. pr. Chem. LXX, 208; Chem. Gaz. 1857, 1.

Lithium und Lithiumverbindungen.

und schmilzt es dann in einem bedeckten Platintiegel (bei längerem Schmelzen im offenen Tiegel verliert das Salz etwas Chlor). Durch die Ermittelung, wie viel Chlorsilber durch eine bekannte Menge Chlorlithium gebildet wird, bestimmte Mallet in zwei Versuchen das Atomgewicht des Lithiums zu 6,954 und 6,957, und die Ermittelung, wieviel Silber das noch weiter (durch Umwandlung in kohlens. Lithion und dann wiederum in Chlorlithium) gereinigte Chlorlithium zur vollständigen Fällung des Chlors braucht, gab Li = 6,942. Mallet nimmt das Atomgewicht des Lithiums = 6,95 an, und hebt hervor, dafs dann das des Natriums genau zwischen denen des Lithiums und des Kaliums in der Mitte steht.

L. Troost (1) erhitzt zur Darstellung des Lithions aus Lepidolith ein Gemenge von diesem Mineral mit kohlens. und schwefels. Baryt nach passenden Verhältnissen (diese sind nicht angegeben) in einem Windofen, wo die Masse ins Schmelzen kommt und sich zu einer unteren zähflüssigen, glasartig erstarrenden und einer oberen leichtflüssigen, krystallinisch erstarrenden Schichte sondert. Die obere krystallinische Schichte ist weifs oder durch Mangangehalt röthlich gefärbt; sie besteht aus schwefels. Baryt mit schwefels. Kali und schwefels. Lithion, und ihre Krystallform scheint die des schwefels. Baryts zu sein; sie giebt bei Behandlung mit siedendem Wasser das schwefels. Kali und das schwefels. Lithion ab, und diese Lösung wird dann zur Gewinnung des Lithions weiter verarbeitet. Um bei dem an Alkali ärmeren Petalit dasselbe Verfahren in Anwendung zu bringen, ist es nöthig, so viel schwefels. Kali oder schwefels. Natron hinzuzusetzen, dafs in der zu schmelzenden Masse eben so viel Alkali, wie in dem Lepidolith vorhanden ist; übrigens wird auch die Ausbeute an Lithion aus dem

(1) Compt. rend. XLIII, 921; Instit. 1856, 404; Arch. ph. nat. XXXIII, 348.

Lithium und Lithiumverbindungen.

Lepidolith erhöht (bis auf 3 pC. vom Gewichte des letzteren), wenn man bei dem Schmelzen noch schwefels. Kali hinzusetzt. Troost bemerkt noch, dafs an der Stelle des kohlens. und schwefels. Baryts auch Kalk und schwefels. Kalk angewendet werden können; die Anwendung von Kalk und Chlorcalcium ist, da das Chlorlithium etwas flüchtig ist, weniger rathsam. — Die Reduction des Lithiums in entsprechender Weise, wie das Natrium sich reducirt erhalten läfst, durch Erhitzen von kohlens. Lithion, kohlens. Kalk und Kohle bis zum Weifsglühen, gelang nicht, und Troost bezweifelt, dafs das Lithium flüchtig sei. Durch die Einwirkung von Natrium auf Chlorlithium, welche schon bei mäfsiger Erwärmung vor sich geht, erhielt er eine in Steinöl untersinkende Legirung von Natrium und Lithium, welche, als sie auf Wasser gebracht wurde, das mit Steinöl überschichtet war, durch vorzugsweise Oxydation des Natriums specifisch leichter wurde, so dafs sie in dem Steinöl aufstieg. — Troost hebt die Verschiedenheiten des Lithions von dem Kali und dem Natron und seine Analogieen mit der Magnesia hervor : dafs das Lithium nur Eine Verbindung mit Sauerstoff eingeht, dafs das Lithion als kohlens. Salz in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser leichter löslich ist, als in reinem Wasser, dafs es weder ein zweifach-schwefels. Salz noch ein der Gruppe der Alaune zugehöriges Doppelsalz bildet, dafs ferner das Chlorlithium und das salpeters. Lithion zerfliefslich sind und wasserhaltig krystallisiren können, dafs das Chlorlithium bei dem Schmelzen einen Theil seines Chlorgehalts verliert und alkalisch reagirend wird, dafs die Lithionsalze bei Gegenwart von Ammoniaksalzen durch kohlens. Ammoniak nicht gefällt werden, und dafs das phosphors. Lithion unlöslich ist; das Lithium scheint ihm in der Reihe der Alkalimetalle dem Magnesium in der Reihe der alkalischen Erden ganz zu entsprechen.

Lithium und Lithiumverbindungen.

Berzelius (1) hatte bei Gelegenheit seiner Untersuchung des Karlsbader Mineralwassers ein Doppelsalz von *phosphors. Lithion* und phosphors. Natron beschrieben, welchem er, nach dem Glühen, die Formel 2 LiO, PO_5 + 2 NaO, PO_5 beilegte. Rammelsberg kam später (2) zu dem Resultat, das phosphors. Lithion-Natron enthalte auf 1 At. Phosphorsäure stets 3 At. Basis, welche aber aus Lithion und Natron nach veränderlichen Verhältnissen bestehen können. W. Mayer (3) erhielt nach der von Berzelius und Rammelsberg angegebenen Weise niemals eine Doppelverbindung von phosphors. Lithion mit phosphors. Natron, sondern nach gehörigem Auswaschen mit Wasser (die letzten Spuren von phosphors. Natron lassen sich nur schwierig auswaschen) ein von Natron freies Salz 3 LiO, PO_5. Bei Zusatz der Lösung von gewöhnlichem phosphors. Natron zu der Lösung eines Lithionsalzes bleibt die Flüssigkeit anfangs klar, und erst nach kürzerer oder längerer Zeit, je nach der Concentration, entsteht eine nur langsam zunehmende Trübung. Bei dem Erhitzen zum Kochen entsteht hingegen alsbald ein weißer krystallinischer Niederschlag von dreibasischem phosphors. Lithion (2 NaO, HO, PO_5 + 3 [LiO, NO_5] = 3 LiO, PO_5 + 2 [NaO, NO_5] + HO, NO_5); die überstehende Flüssigkeit reagirt sauer und giebt bei Zusatz von überschüssigem Aetzammoniak gewöhnlich, bei dem Neutralisiren mit Aetznatron und nachherigem Zusatz von Ammoniak stets (verdünnte Flüssigkeiten erst nach längerem Stehen in der Wärme) einen ebenso zusammengesetzten Niederschlag. Wird die Lösung eines Lithionsalzes, dessen Säure bei 100° flüchtig ist, mit einem Ueberschufs von phosphors. Natron im Wasserbade zur Trockne abgedampft, so reagirt der

(1) Pogg. Ann. IV, 245; Berzelius Jahresber. VI, 237. — (2) Pogg. Ann. LXVI, 79; Berzelius' Jahresber. XXVI, 218. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCVIII, 193; im Ausz. J. pr. Chem. LXIX, 14; Chem. Centr. 1856, 542; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 559; Ann. ch. phys. [3] XLVII, 288.

Lithium und Lithiumverbindungen.

Rückstand sofort oder nach nochmaligem Eindampfen unter Zusatz von Wasser neutral, und bei Behandlung desselben mit Wasser bleibt das dreibasische phosphors. Lithion ungelöst. Wird, nach dem Zusatz von gewöhnlichem phosphors. Natron zu salpeters. Lithion, die frei gewordene Salpetersäure nicht mit Aetznatron, sondern mit kohlens. Natron neutralisirt, so bewirkt jeder Ueberschuſs des letzteren Salzes über die zur Neutralisation gerade nöthige Menge die Beimengung von kohlens. Lithion zu dem phosphors. Lithion, namentlich wenn man dann zur Trockne abdampft; und das so dem phosphors. Lithion beigemengte kohlens. Lithion kann kaum durch Auswaschen entfernt werden. Das dreibasische phosphors. Lithion, durch gelindes Erwärmen allmälig ausgeschieden, ist ein weiſses schweres körniges Krystallpulver (unter 300maliger Vergröſserung zeigt es radial gestreifte linsenförmige Körper), welches sich an Glaswandungen namentlich da, wo diese mittelst eines Glasstabs geritzt wurden, absetzt; rascher ausgeschieden zeigt es auch unter dem Mikroscop keine krystallinische Structur; es ist 3 LiO, PO_5 + HO (das Wasser entweicht bei 100° vollständig), löst sich bei mittlerer Temperatur in 2539 Th. reinen und in 3920 Th. ammoniakhaltigen Wassers, leichter in Wasser, welches Ammoniaksalze enthält. — Gleiches Resultat, Bildung des dreibasischen phosphors. Lithions, beobachtete Mayer bei Behandlung eines Lithionsalzes mit phosphors. Kali und Kali oder phosphors. Ammoniak und Ammoniak; das von Berzelius (1) erwähnte Doppelsalz von phosphors. Lithion und phosphors. Ammoniak lieſs sich nicht erhalten. Das von Rammelsberg (2) beschriebene Doppelsalz 3 LiO, PO_5 + 2 LiO, HO, PO_5 + 2 HO hält Mayer für ein Gemenge zweier Salze.

C. Scheibler (3) hat mehrere Lithionsalze unter-

(1) Berzelius' Lehrbuch, 5. Aufl., III. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 339. — (3) J. pr. Chem. LXVII, 485; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 716.

Lithium und Lithiumverbindungen.

sucht. *Lithiumplatinchlorid* krystallisirt bei dem allmäligen Verdunsten der sehr concentrirten gemischten Lösung von Chlorlithium und Platinchlorid über Schwefelsäure in grofsen breitblätterigen orangerothen Krystallen $LiCl + PtCl_2 + 6\,HO$, welche unlöslich in Aether, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aetheralkohol sind, und an der Luft unter gelber Färbung verwittern. *Traubens. Antimonoxyd-Lithion* krystallisirt aus der durch Kochen von Antimonoxyd mit wässerigem saurem traubens. Lithion erhaltenen Lösung in glänzenden, zu Büscheln radial geordneten Nadeln oder rhombischen, an den Enden durch Pyramiden zugespitzten Prismen $LiO, SbO_3, C_8H_4O_{10} + 5\,HO$; die Krystalle sind luftbeständig. *Saures traubens. Lithion* ist ein zerfliefsliches und stark efflorescirendes Salz. *Essigs. Uranoxyd-Lithion* krystallisirt bei langsamem Verdunsten der gemischten Lösung äquivalenter Mengen der beiden einfachen Salze in schönen grofsen Krystallen $LiO, 2\,UO_3, 3\,C_4H_3O_3 + 6\,HO$, welche Dichroïsmus zeigen, aber bald verwittern; bei raschem Eindampfen der Lösung scheidet sich ein anderes pulveriges Salz ab. *Butters. Lithion* krystallisirt bei dem Stehen der syrupdicken Lösung über Schwefelsäure in stark efflorescirenden blätterigen Krystallen $LiO, C_8H_7O_3 + HO$; es ist schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, schmilzt bei dem Erhitzen unter Wasserverlust zu einer klaren Flüssigkeit und zersetzt sich dann unter Bildung angenehm riechender Producte und brennbarer Gase. *Valerians. Lithion*, welches aus der syrupdicken Lösung in warzenförmigen Massen $LiO, C_{10}H_9O_3 + 2\,HO$ krystallisirt, verhält sich ähnlich. *Bernsteins. Lithion* krystallisirt bei dem Verdunsten der durch Sättigung von Bernsteinsäure mit kohlens. Lithion erhaltenen Lösung über Schwefelsäure in grofsen durchsichtigen glasglänzenden Krystallen $2\,LiO, C_8H_4O_6$, welche in Alkohol und in Aether unlöslich, in Wasser leicht löslich sind. *Milchs. Lithion*, in gleicher Weise dargestellt, krystallisirt in fettglänzenden warzenförmigen Massen $2\,LiO, C_{12}H_{10}O_{10} + 3\,HO$, welche

in Alkohol und in Aether unlöslich, in Wasser löslich sind, bei 100° wasserfrei werden und bei stärkerem Erhitzen unter Zersetzung schmelzen. Die Darstellung von Doppelsalzen des schwefels. Lithions mit schwefels. Salzen der s. g. Magnesiumgruppe gelang nicht.

Baryum. Baryt.

Den Baryt hatte schon Scheele als einen in Pflanzenaschen vorkommenden Bestandtheil angegeben. Eckard (1) hat jetzt Baryt in der Asche von Buchenholz gefunden, das auf buntem Sandstein in der Nähe von Göttingen gewachsen war, in welchem nach Lutterkorth's (2) Untersuchung kohlens. Baryt enthalten ist.

F. Mohr (3) empfiehlt zur Darstellung des *Barythydrats*, reine Natronlauge von 1,10 bis 1,15 spec. Gew., deren Gehalt an Natron man durch Titriren einer Probe ermittelt hat, zum Sieden zu erhitzen, ein Aequivalent gepulverten salpeters. Baryts unter fortwährendem Sieden zuzusetzen, nach vollständiger (durch Zusatz kleiner Mengen destillirten Wassers zu bewirkender) Lösung die Flüssigkeit möglichst rasch durch ein faltiges Filter zu filtriren, das Filtrat langsam erkalten zu lassen, die ausgeschiedenen Barythydratkrystalle von der Mutterlauge durch Abtröpfelnlassen und mittelst der Centrifugalmaschine zu befreien und sie, falls der geringe Rückhalt an salpeters. Natron für die Anwendung störend sein sollte, noch einmal umzukrystallisiren.

Barytsalze.

Das krystallisirte wasserhaltige *Jodbaryum* hat nach Croft (4) die Zusammensetzung $BaJ + 7HO$; es zerfliefst an feuchter und verwittert an trockener Luft, schmilzt bei dem Erhitzen in seinem Krystallwasser, schwillt auf, schmilzt bei stärkerem Erhitzen wieder und giebt bei noch höherer Temperatur Jod ab.

(1) Ann. Ch. Pharm. C, 294; J. pr. Chem. LXX, 376. — (2) Ann. Ch. Pharm. C, 296; J. pr. Chem. LXX, 376. — (3) Arch. Pharm. [2] LXXXVIII, 38; Chem. Centr. 1856, 834; Pharm. J. Trans. XVI, 309. — (4) Chem. Gaz. 1856, 125; J. pr. Chem. LXVIII, 402; Chem. Centr. 1856, 404.

Barytsalze.

Schon früher hatte Piria (1) aus der Wahrnehmung, dafs bei dem Auswaschen des *schwefels. Baryts* mit durch Salzsäure oder Salpetersäure angesäuertem Wasser die ablaufende Flüssigkeit sich auf Zusatz von etwas Schwefelsäure oder Chlorbaryumlösung trübt, geschlossen, dafs der schwefels. Baryt in verdünnten Säuren etwas löslich sei. — F. C. Calvert (2) fand, dafs 1000 Th. Salpetersäure von 1,167 spec. Gew. 2 Th., 1000 Th. Salpetersäure von 1,032 spec. Gew. 0,062 Th. schwefels. Baryt lösen, während die letztere Menge schwefels. Baryts 50000 Th. reines Wasser zur Lösung braucht; bezüglich seiner Angaben, wie dieselbe Menge Salpetersäure in verschiedenen Verdünnungsgraden oder verschiedene Mengen Salpetersäure von derselben Concentration auf die Löslichkeit des schwefels. Baryts einwirken, müssen wir auf die Abhandlung verweisen. Salzsäure macht gleichfalls nach seiner Angabe den schwefels. Baryt löslicher in Wasser. — Auch E. C. Nicholson und D. S. Price (3) fanden die Löslichkeit des schwefels. Baryts in Salpetersäure bestätigt; es werde dieselbe durch Anwesenheit von Chlorbaryum vermindert; schwefels. Baryt sei auch in verdünnter Salzsäure und Königswasser löslich, doch weniger als in Salpetersäure. Nach H. M. Noad (4) löst allerdings auch schwache Salzsäure den schwefels. Baryt, doch nur bei Anwendung grofser Volume in erheblicher Menge. — E. Siegle (5) endlich kam bei Versuchen, welche sich an die oben erwähnte Beobachtung Piria's anschlossen, zu dem Resultate, dafs der schwefels. Baryt in verdünnten Säuren sich in Mengen löst, die erheblich genug sind, um bei genauen analytischen Bestimmungen berücksichtigt werden zu müssen, und dafs die Essigsäure,

(1) Il Cimento, anno V, 1847, 257. — (2) Chem. Gaz. 1856, 55; Phil. Mag. [4] XI, 390; J. pr. Chem. LXVIII, 305; Instit. 1856, 278; J. pharm. [3] XXX, 86. — (3) Phil. Mag. [4] XI, 169; J. pr. Chem. LXVIII, 302; Chem. Centr. 1856, 426. — (4) Chem. Soc. Qu. J. IX, 15; Instit. 1856, 292. — (5) J. pr. Chem. LXIX, 142.

als die den schwefels. Baryt am wenigsten lösende Säure, zum Auswaschen desselben den Vorzug verdient. Er fand noch, daſs der mittelst Schwefelsäure aus einer Chlorbaryumlösung gefällte schwefels. Baryt auch dann kleine Mengen Chlorbaryum enthält, wenn die Fällung in der Wärme und mit überschüssiger Säure vorgenommen wurde; daſs dieses Chlorbaryum nur durch Säuren entfernt wird und etwa 0,2 pC. von dem Gewicht des gebildeten schwefels. Baryts beträgt.

Strontium. Salze desselben.

Für die Krystalle des *Strontianhydrats* fanden Souchay und Lenssen (1) die von Noad und Smith gegebene Formel SrO, 9 HO bestätigt. Für die Krystalle des gewässerten *salpeters. Strontians*, in welchen man bisher 5 Aeq. Wasser angenommen hatte, fanden sie die Zusammensetzung SrO, NO_5 + 4 HO; das Salz verwittert rasch und wird bei 100° wasserfrei.

Wasserhaltiges *Chlorstrontium* SrCl + 6 HO krystallisirt nach Marignac (2) hexagonal, in dünnen Nadeln ∞R, an deren Enden manchmal R deutlich auftritt. Er fand R : R in den Endkanten = 128° 0′, ∞R : R = 120° 25′.

Das krystallisirte wasserhaltige *Jodstrontium* bildet nach Croft (3) sechsseitige Tafeln von der Zusammensetzung SrJ + 6 HO, welche sich wie das gewässerte Jodbaryum (vgl. S. 333) verhalten.

Calcium. Kalk.

Es war bisher, nach Versuchen von Fuchs, angenommen worden, daſs der gebrannte Kalk an der Luft zu einer sich nicht weiter verändernden Verbindung von einfach-kohlens. Kalk und Kalkhydrat werde. Nach Versuchen von Wittstein (4) hingegen wird der Aetzkalk, wenn

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIX, 45; im Ausz. J. pr. Chem. LXIX, 884; Chem. Centr. 1856, 672. — (2) In der S. 19 angef. Abhandl. — (3) In der S. 333 angef. Abhandl. — (4) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 60; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. XCVII, 224; Dingl. pol. J. CXXXIX, 398; Chem. Centr. 1855, 921.

die Luft auf ihn im trockenen Zustand einwirkt, allmälig zu einfach-kohlens. Kalk (in dem von Wittstein angestellten Versuch brauchte diese Umwandlung 40 Monate); Gegenwart von Magnesia im Aetzkalk befördere, durch die Zertheilung des letzteren, die vollständige Sättigung desselben mit Kohlensäure.

Kalksalze.

Marignac (1) fand es bestätigt, dafs das wasserhaltige *Chlorcalcium* $CaCl + 6 HO$ hexagonal, in der Combination $\infty R . R$, krystallisirt. Er fand $R : R$ in den Endkanten $= 129°$ etwa, $R : \infty R = 119$ bis $121°$. Das Salz ist isomorph mit der entsprechenden Strontiumverbindung. — Die Krystalle des *salpeters. Kalks*, $CaO, NO_5 + 4 HO$, sind nach Marignac monoklinometrische Combinationen $\infty P . \infty P2 . \infty P\infty . (\infty P\infty) . + P . - P . + P\infty . - P\infty . (P\infty)$; es ist $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 65° 4'$, $\infty P 2 : \infty P 2$ daselbst $= 103° 50'$, $+ P : + P$ daselbst $= 113° 12'$, $- P : - P$ daselbst $= 118° 32'$, $\infty P \infty : + P \infty = 106° 30'$, $\infty P \infty : - P \infty = 120° 10'$.

Magnesium. Salze desselben.

Wasserhaltiges *Chlormagnesium* $MgCl + 6 HO$ krystallisirt nach Marignac monoklinometrisch, mit den vorherrschenden Flächen $\infty P . \infty P \infty . - P$, neben welchen untergeordnet auch $\infty P 3$, $(\infty P 3)$ und $- 2 P$ auftreten. Es ist im klinodiagonalen Hauptschnitt $\infty P : \infty P = 73° 25'$, $- P : - P$ daselbst $= 113°$; $\infty P \infty : - P = 119° 20'$, $\infty P : - P = 137° 20'$. — Die Krystalle der *salpeters. Magnesia*, $MgO, NO_5 + 6 HO$, sind nach Marignac monoklinometrisch; sie zeigen gewöhnlich nur die Flächen $\infty P . 0 P$, manchmal auch $(P \infty)$ und $(\frac{1}{2} P \infty)$ untergeordnet. Es ist $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 125° 12'$, $0 P : \infty P = 92° 36'$, $0 P : (P\infty) = 135° 55'$, $0 P : (\frac{1}{2} P \infty) = 154° 30'$. Die Krystalle sind spaltbar parallel ∞P.

(1) In der S. 19 angef. Abhandl.

Aluminium.

H. Sainte-Claire Deville (1) hat die von ihm befolgten Verfahrungsweisen, Natrium, Chloraluminium und Aluminium im Grofsen darzustellen, ausführlich beschrieben und die angewendeten Apparate durch Zeichnungen erläutert. Wir müssen auf die Abhandlung selbst verweisen; bezüglich der Principien der Methoden wurde schon Einiges im vorhergehenden Jahresbericht (2) mitgetheilt. Deville beschreibt übrigens hier noch die Reduction des Aluminiums ausführlicher, wie sie durch Einwirkung von Natrium auf Chloraluminium bewerkstelligt wird; er führt indefs bereits an, dafs es grofse Vortheile biete, das Chloraluminium nicht für sich zu sammeln, sondern es sofort mit (den Dämpfen des Chloraluminiums bei Rothglühhitze ausgesetztem) Chlornatrium zu Chloraluminiumnatrium zu vereinigen, und letzteres Doppelsalz zur Reduction des Aluminiums mittelst Natriums anzuwenden. Gute Resultate erhalte man namentlich bei Anwendung von 400 Th. dieses Doppelsalzes, 200 Th. Chlornatrium, 200 Th. Flufsspath und 75 bis 80 Th. Natrium; die vollständig wasserfreien Salze werden gepulvert, gemischt, die Mischung mit dem Natrium in einem Tiegel geschichtet und oben eine Lage gepulverten Chlornatriums aufgegeben; die bis zum Eintreten der Reaction nur mäfsig erhitzte Masse wird dann während einiger Zeit zum Rothglühen und Schmelzen erhitzt und mit einem Thonstäbchen umgerührt, und dann ausgegossen, wo etwa 20 Th. Aluminium in einem zusammenhängenden Stück und etwa 5 Th. in Kügelchen in eine graue Masse eingeschlossen erhalten werden. Es wurden hierbei Thontiegel angewendet, die mit einer aus Thonerde und Kalk beste-

(1) Ann. ch. phys. [3] XLVI, 415; Dingl. pol. J. CXLI, 303. 378. 441. Auch Dumas (Compt. rend. XLIII, 712; Dingl. pol. J. CXLII, 211; Ann. Ch. Pharm. C, 347) hat sich über die Fortschritte der Aluminiumfabrikation und die Resultate, welche bezüglich der wohlfeileren Darstellung des dazu nöthigen Natriums bereits erreicht sind, eingehend und günstig ausgesprochen. — (2) Jahresber. f. 1855, 349.

Aluminium. henden Masse ausgekleidet waren. Sicherer noch sei der Erfolg, wenn an der Stelle des Fluorcalciums Kryolith (in derselben Menge) angewendet werde.

C. Brunner (1) wendet zur Reduction des Aluminiums das Fluoraluminium an. Er bereitet dieses, indem er eine gewogene Menge Thonerde (2) in einem Platintiegel zum beginnenden Rothglühen erhitzt und aus einem Flufssäureentwickelungsapparat Fluorwasserstoffdämpfe auf sie leitet, unter stetem Umrühren mit einem Platinspatel und zeitweisem Wägen, bis die Gewichtszunahme der bei der Umwandlung von Al_2O_3 in Al_2Fl_3 durch die Theorie geforderten annähernd entspricht. (100 Thonerde sollten hierbei 163,3 Fluoraluminium geben; Brunner unterbricht die Operation, wenn eine Gewichtszunahme auf 150 erreicht ist, da eine vollständigere Ueberführung in Fluoraluminium sehr lange Zeit in Anspruch nehmen würde.) Das auf diese Art dargestellte thonerdehaltige Fluoraluminium schichtet Brunner mit der Hälfte seines Gewichts in dünne Scheiben zerschnittenen Natriums in einem hessischen Tiegel, drückt das Gemenge möglichst fest zusammen, schüttet eine Lage vorher geschmolzenes und zerstofsenes Chlornatrium auf, erhitzt nun rasch (am besten in einem kleinen Sefström'-

(1) Aus den Berner Mittheilungen, Mai 1856 in Pogg. Ann. XCVIII, 488; Dingl. pol. J. CXL, 357; J. pr. Chem. LXIX, 317; Chem. Centr. 1856, 526; Chem. Gaz. 1856, 338. — (2) Zur Darstellung von reiner Thonerde empfiehlt Brunner, durch Umkrystallisiren möglichst von Eisen befreiten Kalialaun zu entwässern und dabei so stark zu erhitzen, dafs Schwefelsäuredämpfe erkennbar sind, den gebrannten Alaun gröblich gepulvert während zwei Stunden in einem Tiegel der Rothglühhitze auszusetzen, die erkaltete Masse zu zerreiben und mit Wasser zu behandeln, wo schwefels. Kali ausgezogen wird, und die Thonerde von dem geringen Rückhalt an Schwefelsäure, welcher durch weiteres Auswaschen nicht entfernt werden kann, dadurch zu befreien, dafs man sie mit einer concentrirten Lösung von kohlens. Natron (die Menge dieses Salzes betrage höchstens $^1/_{10}$ von der des in Arbeit genommenen Alauns) anrührt, das breiartige Gemenge eintrocknet, etwa 1 Stunde lang mäfsig glüht und nun mit Wasser auskocht und vollständig auswascht.

Aluminium.

schen Gebläseofen) bis zum hellen Rothglühen, läfst den Tiegel nach stattgefundener Einwirkung (welche sich gewöhnlich durch ein Zischen oder Krachen bemerklich macht) noch 5 bis 8 Minuten im Feuer, befördert die Vereinigung des reducirten Aluminiums durch Umrühren der geschmolzenen Masse mit einem Thonstäbchen, und erstickt dann sogleich das Feuer durch Abschliefsen des Ofens. Wird der erkaltete Tiegel in Wasser gelegt, so erweicht die darin enthaltene graue Salzmasse und auf dem Boden des Tiegels findet sich das meiste reducirte Aluminium als eine metallische Kugel; das in der Salzmasse noch in Form von Körnern oder Pulver enthaltene Aluminium wird gesammelt und durch Schlämmen (unter häufiger Erneuerung des Wassers) gereinigt (namentlich das feiner zertheilte Aluminium enthält oft Silicium, aus der Masse des Tiegels herrührend). Brunner hat nicht angegeben, wie grofs die Ausbeute an Aluminium bei seinen Versuchen war.

H. Rose (1) hatte die Reduction des Aluminiums aus dem Kryolith durch Natrium in eisernen Tiegeln bewerkstelligt. Wöhler (2) fand bei Versuchen, wie diese Reduction in gewöhnlichen Thontiegeln bewerkstelligt werden könne, folgendes Verfahren als das zweckmäfsigste, bei welchem eine leicht schmelzbare aber die Thontiegel nicht durchbohrende Masse angewendet und das Aluminium frei von Silicium erhalten wird. Der Kryolith wird fein gerieben und wohl getrocknet mit dem gleichen Gewicht eines Gemenges von 7 Th. Chlornatrium und 9 Th. Chlorkalium, am besten vorher zusammengeschmolzen und fein gerieben, vermischt und diese Masse in abwechselnden Schichten mit Scheiben von Natrium in den (vorher stark ausgetrockneten) Tiegel gefüllt, indem man die einzelnen Lagen stark zusammendrückt (auf 50 Th. des Salzgemenges nimmt man

(1) Jahresber. f. 1855, 350. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCIX, 255; Dingl. pol. J. CXLI, 447; J. pr. Chem. LXX, 126; Pharm. Centr. 1856, 828; Ann. ch. phys. [3] XLIX, 110.

Aluminium. 8 bis 10 Th. Natrium). Der Tiegel wird in einen schon geheizten Windofen gesetzt und rasch zum vollen Glühen gebracht. Nach eingetretener Reduction, welche sich durch ein Geräusch bemerkbar macht und wobei Natrium entweicht und mit Flamme verbrennt, giebt man noch eine Viertelstunde lang gutes Feuer, um die Masse in gehörigen Flufs zu bringen, und läfst dann den Tiegel erkalten. Beim Zerschlagen findet man das Aluminium in der Regel zu einem einzigen blanken Regulus zusammengeschmolzen, manchmal neben einzelnen, doch stets leicht zu isolirenden kleineren Kugeln. Die Ausbeute an Aluminium betrug 4 bis 5 pC. vom Gewicht des angewendeten Kryoliths, also etwa ein Dritttheil von dem ganzen Aluminiumgehalt (13 pC.) des letzteren. Versuche, aus dem Kryolith direct Fluoraluminium darzustellen und diese an Aluminium reichere (32 pC. enthaltende) Verbindung zur Reduction mittelst Natriums zu verwenden, führten nicht zum Ziel; so z. B. wird der Kryolith durch schwefels. Thonerde nicht zersetzt; bei dem Erhitzen desselben mit 3 Aeq. Schwefelsäure werden nicht die darin enthaltenen 3 Aeq. Fluornatrium glatt zersetzt, sondern auch viel Fluoraluminium unterliegt der Zersetzung; durch Erhitzen des Kryoliths mit $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ seines Gewichts an Chlorammonium in einen Platintiegel kann zwar (unter Verflüchtigung von Fluorammonium und Bildung einer Masse, welche leichter schmelzbar ist als der Kryolith) $\frac{1}{3}$ des Fluornatriums in Chlornatrium umgewandelt (1) und dieses dann ausgelaugt werden, aber dieses Verfahren ist umständlich und erhöht den Aluminiumgehalt der Masse nur von 13 auf 16 pC. — Wöhler theilt noch mit, dafs sich kleinere Körner von Aluminium in einem Porcellantiegel unter eine Decke von Chlormagnesium zusammenschmelzen lassen, welches leichter darstellbar ist als das sonst als Flufsmittel angewendete Chloraluminium-

(1) Wie Wöhler in der S. 346 angef. Abhandl. angab.

natrium (1), und welches durch Aluminium nicht zersetzt wird. Ferner, dafs aus einer Auflösung von Kryolith in Natronlauge durch den Strom eines einfachen electrischen Paares kein Aluminium reducirt wird.

Aluminium.

Deville (2) betrachtet als das einfachste Mittel, aus Thonerde nach Umwandlung derselben in eine Fluorverbindung das Aluminium zu reduciren, die Darstellung von künstlichem Kryolith, durch Mischen von 1 Th. geglühter Thonerde mit 3 Th. (oder etwas mehr) wasserfreien kohlens. Natrons, Uebersättigen des Gemenges mit Flufssäure, Trocknen und Schmelzen desselben bei Rothglühhitze. Auch ein dem Kryolith entsprechendes Kaliumdoppelsalz (Fluoraluminiumkalium) lasse sich in derselben Weise und mit ähnlichen Eigenschaften darstellen. — Schon früher (3) erwähnte er des künstlichen Kryoliths, gab aber da an, aus ihm noch geringere Ausbeute an Aluminium, als aus dem natürlich vorkommenden, erhalten zu haben.

Bei seinen ersten Versuchen, Aluminium durch Reduction von Chloraluminium mittelst Natriums im Grofsen darzustellen, liefs Deville die Einwirkung in kupfernen Röhren und Schiffchen vor sich gehen; das so erhaltene Aluminium war stark kupferhaltig, und auch anderes, wohl nach derselben Methode, zu Paris dargestelltes Aluminium erwies sich ziemlich unrein. In von Deville damals bereitetem Aluminium fand Salvétat (4) 2,87 pC. Silicium, 2,40 Eisen, 6,38 Kupfer und Spuren von Blei. Auch Salm-Horstmar (5) fand Kupfer in käuflichem Pariser Aluminium; Erdmann (6) eine bedeutende Menge Zink. Heeren und Karmarsch (7) haben über die chemischen

(1) Letzteres erklärt Deville jetzt (in der S. 337 angeführten Abhandlung) für ein schlechtes Flufsmittel, kleinere Aluminiumkörnchen zusammenzuschmelzen. — (2) Ann. ch. phys. [3] XLIX, 83. — (3) In der S. 337 angeführten Abhandlung. — (4) Ann. ch. phys. [3] XLVI, 265. — (5) J. pr. Chem. LXVII, 493. — (6) J. pr. Chem. LXVII, 494. — (7) Aus d. Mitth. d. Hannover'schen Gewerbevereins 1855, Heft 6 in Dingl. pol. J. CXXXIX, 207; Chem. Centr. 1856, 327.

Aluminium. und physikalischen Eigenschaften des (unreinen) käuflichen Pariser Aluminiums eingehende Mittheilungen gemacht. — Nach Deville (1) erhält man nach dem S. 337 angegebenen Verfahren das Aluminium sehr rein, nur etwas eisenhaltig (wenn das Chloraluminiumnatrium nicht ganz frei von Eisen war), wodurch indessen seine Eigenschaften, abgesehen von etwas bläulicher Färbung, nicht abgeändert werden; siliciumhaltiges Aluminium zeigt noch deutlicher bläuliche Färbung.

C. u. A. Tissier (2) haben über die Legirungen des Aluminiums Folgendes mitgetheilt. Im Allgemeinen wird das Aluminium schon durch die Beimischung geringer Mengen anderer Metalle hart und spröde; bei Gehalt an $\frac{1}{10}$ Eisen oder Kupfer läfst es sich nicht mehr bearbeiten, und seine Legirung mit $\frac{1}{10}$ Kupfer ist spröde wie Glas und schwärzt sich an der Luft. Silber und Gold machen es in geringerem Grade spröde; eine Legirung von 5 Th. Silber mit 100 Aluminium läfst sich noch wie reines Aluminium bearbeiten, ist aber härter und politurfähiger; etwas weicher ist die Legirung von 10 Th. Gold mit 100 Aluminium, welche noch so hämmerbar ist wie das reine Metall. Bei Legirung mit $\frac{1}{1000}$ Wismuth wird das Aluminium in hohem Grade spröde. Kupfer mit $\frac{1}{10}$ seines Gewichts an Aluminium legirt hat den Glanz und die Farbe des Goldes, ist hämmerbar und härter als die gewöhnliche Goldmünzenlegirung; Kupfer mit $\frac{1}{20}$ Aluminium hat eine blasse Goldfarbe und ist noch sehr hämmerbar. Eine Legirung von 100 Silber mit 5 Aluminium ist, ohne dafs die anderen Eigenschaften des Silbers abgeändert werden, fast so hart wie die gewöhnliche Silbermünzenlegirung. — Von diesen Angaben weichen die von H. Debray (3) gemachten in

(1) In der S. 337 angeführten Abhandlung. — (2) Compt. rend. XLIII, 885; Instit. 1856, 396; J. pr. Chem. LXIX, 381; Dingl. pol. J. CXLIII, 42. — (3) Compt. rend. XLIII, 925; Instit. 1856, 394; Dingl. pol. J. CXLIII, 48; Chem. Centr. 1857, 126.

Aluminium.

Einzelnheiten ab. Nach Diesem legirt sich das Aluminium mit den meisten Metallen, und zwar meistens unter Entwickelung von Licht und Wärme. Die Legirung von 90 Kupfer mit 10 Aluminium ist härter als die gewöhnliche Bronze und läfst sich in der Hitze leichter bearbeiten als das beste weiche Eisen. Gröfserer Aluminiumgehalt macht die Legirungen härter und brüchig. Aluminium wird durch die Legirung mit kleinen Mengen Zink, Zinn, Gold, Silber oder Platin glänzender und etwas härter, bleibt aber noch hämmerbar. Beimischung von Eisen oder Kupfer verschlechtert seine Eigenschaften nicht, wenn sie nicht bedeutend ist. Hämmerbares und zähes Aluminium kann bis zu 7 bis 8 pC. Eisen enthalten; eisenhaltiges Aluminium lasse sich durch Umschmelzen mit salpeters. Kali reinigen. Eine Legirung von 97 Aluminium mit 3 Zink ist sehr hämmerbar und glänzend. Aluminium kann bis zu 10 pC. Kupfer enthalten und doch noch hämmerbar sein; bei gröfserem Kupfergehalt als 10 pC. wird es brüchig; bis zu 80 pC. Kupfergehalt ist die Legirung weifs, bei 85 pC. gelblich. Die Legirung von 97 Aluminium mit 3 Silber ist schön weifs und wird durch Schwefelwasserstoff nicht angegriffen; gleiche Theile Aluminium und Silber geben eine Legirung von der Härte der Bronze. Gold mit 1 pC. Aluminium ist sehr hart, doch noch hämmerbar, von grünlicher Farbe; mit 10 pC. Aluminium legirt ist es weifs, krystallinisch und brüchig. Aluminium mit 1 bis 2 pC. Natrium legirt zerlegt das Wasser schon in der Kälte.

C. und A. Tissier (1) gaben über die Einwirkung des Aluminiums auf andere Substanzen auf trockenem Wege Folgendes an. Es oxydirt sich bei Weifsglühhitze, doch nur oberflächlich. Es zersetzt Kupferoxyd und Bleioxyd unter Explosion, Eisenoxyd nur theilweise, die Oxyde von Zink und Mangan nicht. Mit geschmolzenem salpeters.

(1) Compt. rend. XLIII, 1187; Instit. 1857, 5.

Kali zum Rothglühen erhitzt verbrennt es; mit schwefels. Kali oder schwefels. Natron erhitzt bringt es eine starke Detonation hervor. Auch bei dem Erhitzen mit kohlens. Kali wird das Aluminium oxydirt und Kohle ausgeschieden; bors. und kiesels. Alkalien greifen es gleichermafsen unter Ausscheidung von Bor oder Silicium an. Chlornatrium und Fluornatrium, namentlich das letztere, seien die besten Schmelzmittel für das Aluminium.

Fluoraluminium.

Fluoraluminium wird nach H. Sainte-Claire Deville (1) bei der Einwirkung von Fluorsilicium auf Aluminium (vgl. S. 351 f.) zugleich mit reducirtem Silicium erhalten, welches sich durch Behandeln der Masse mit einer Mischung von Flufssäure und Salpetersäure, die das Silicium leicht löst, entfernen läfst. Das so erhaltene Fluoraluminium bildet eine farblose, das Licht wenig brechende Masse, die würfelförmig krystallisirt ist; es verflüchtigt sich erst bei dem Hellrothglühen. Seine Zusammensetzung ist Al_2Fl_3. Es ist unlöslich in Wasser und wird durch keine Säure angegriffen; selbst kochende Schwefelsäure entwickelt daraus kaum Spuren von Fluorwasserstoff. Auch siedende Kalilösung wirkt kaum merklich auf das Fluoraluminium ein; bei dem Erhitzen des letzteren mit kohlens. Natron zum Hellrothglühen wird es langsam zersetzt, wobei sich etwas Fluornatrium verflüchtigt. — Auch in der Art kann man nach Deville das Fluoraluminium erhalten, dafs man reine (durch Glühen von Ammoniakalaun erhaltene) Thonerde mit überschüssiger flüssiger Fluorwasserstoffsäure benetzt (wobei Wärmeentwickelung eintritt) und die getrocknete Masse in einer aus dichter Gaskohle gefertigten und mit feuerfestem Thon beschlagenen Röhre in einem Wasserstoffstrom zum Weifsglühen erhitzt, wo der gröfste Theil des Fluoraluminiums zu schönen grofsen Krystallen sublimirt.

(1) In der S. 347 unter (1) angef. Abhandl.; ausführlicher Ann. ch. phys. [3] XLIX, 79.

Fluoraluminium.

(Andere Bildungsweisen des Fluoraluminiums nach Deville vgl. S. 301; Brunner's Angaben über die Bildung von Fluoraluminium S. 338.)

Ueber die Zersetzung des Kryoliths bei dem Kochen desselben mit Aetzkalk und Wasser, dafs hierbei eine theilweise Zersetzung zu einer löslichen Verbindung von Thonerde mit Natron eintrete und bei weiterer Einwirkung nur Natron in die Flüssigkeit übergehe, hat C. Tissier (1) Mittheilungen gemacht.

Zirkonium.

Fluorzirkonium erhielt H. Sainte-Claire Deville (2) durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf ein Gemenge von Flufsspath und Zirkonerde in derselben Weise, wie für die Darstellung von Fluoraluminium S. 301 angegeben wurde. Deville theilt über das Fluorzirkonium bis jetzt nur mit, dafs es farblos und durchsichtig ist, weniger deutlich krystallisirt als das Fluoraluminium, durch Wasser nicht gelöst und durch Säuren nicht angegriffen wird, und bei Weifsglühhitze flüchtig ist.

Silicium.

Das Silicium war durch Berzelius 1824 durch Einwirkung von Kalium auf Fluorsilicium oder Fluorsiliciumkalium und Auswaschen der entstehenden braunen Masse mit Wasser als ein amorphes braunes Pulver isolirt worden, welches sich an der Luft zu Kieselerde verbrennen läfst, aber durch starkes Erhitzen bei Abschlufs der Luft dichter und unverbrennlich wird. Berzelius hatte bereits das Silicium in Beziehung auf die Verbrennlichkeit mit der Kohle verglichen, sofern lockere Kohle leicht, starker Hitze ausgesetzt gewesene und dichte Kohle aber schwer verbrennbar ist. Die Analogieen zwischen dem Silicium und dem Kohlenstoff traten noch deutlicher hervor, als H. Sainte-Claire Deville (3) durch Auflösen von siliciumhaltigem Aluminium in Salzsäure das erstere graphitartig und durch

(1) Compt. rend. XLIII, 102; Instit. 1856, 260; Chem. Centr. 1856, 671; Dingl. pol. J. CXLI, 449. — (2) Ann. ch. phys. [3] XLIX, 84. — (3) Jahresber. f. 1854, 333 f.; f. 1855, 361 f.

Silicium. Schmelzen der letzteren Modification es auch in scheinbar regulären Formen krystallisirt erhielt. — Ueber das Silicium haben nun Wöhler und Deville selbst weitere Mittheilungen gemacht.

Wöhler (1) erhielt bei Versuchen, zur Reduction des Aluminiums aus Kryolith mittelst Natriums nach H. Rose's Methode (2) Thontiegel an der Stelle von eisernen anzuwenden, öfters aufser geschmeidigen Kugeln von Aluminium auch spröde, mit einer schwarzen krystallisirten Substanz durchwachsene Kugeln, welche diese Beimengung, graphitartiges Silicium, bei dem Behandeln mit Salzsäure als dunkel-eisenschwarze, metallglänzende Krystallblätter hinterliefsen. Die Vermuthung, dafs aus der Tiegelmasse zuerst Fluorsiliciumnatrium sich gebildet habe und aus diesem das Silicium durch das Aluminium reducirt worden sei, bestätigte sich bei vielen darüber angestellten Versuchen. Zur Darstellung des graphitartigen Siliciums schmilzt man nach Wöhler Aluminium mit dem 20- bis 40fachen Gewicht Fluorsiliciumnatriums oder Fluorsiliciumkaliums in einem hessischen Schmelztiegel (ungefähr bei Silberschmelzhitze) zusammen und erhält die Masse etwa ½ Stunde lang im Flufs, läfst dann den Tiegel ruhig erkalten, zerschlägt ihn, zerdrückt den von der umgebenden dichten weifsen bis graulichen Schlacke getrennten spröden, dunkeleisenschwarzen Regulus, welcher aus Aluminium und Silicium besteht und eine grofse Menge graphitartigen Siliciums eingeschlossen enthält, und behandelt ihn zuerst zur Ausziehung des Aluminiums mit warmer concentrirter Salzsäure und dann noch in einem Platingefäfse zur Entfernung von etwas Kieselerde mit mäfsig starker Flufssäure, wascht den krystallinischen Rückstand endlich mit Wasser und trock-

(1) Ann. Ch. Pharm. XCVII, 266; Pogg. Ann. XCVII, 484; Chem. Centr. 1856, 140; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 418; Ann. ch. phys. [3] XLVII, 116; Instit. 1856, 287; Anzeige der Resultate Compt. rend. XLII, 48; J. pr. Chem. LXVII, 362. — (2) Jahresber. f. 1855, 350.

net ihn. 100 Th. Aluminium gaben bei solchen Versuchen 70 bis 80 Th. siliciumhaltiges Aluminium, welches 65 bis 75 pC. graphitartiges Silicium enthielt. Diese Modification des Siliciums bildet undurchsichtige metallglänzende Krystallblätter, welche dem Graphit ähnlich sehen, aber etwas stärkeren Metallglanz und ins Bleigraue scheinende Farbe haben; sie ist sehr hart, greift das Glas stark, nicht aber den Topas an, hat bei 10° das spec. Gew. 2,49, bleibt, wie schon Deville beobachtete, in einem Sauerstoffstrom bei Weifsglühhitze unverändert, scheint unschmelzbar zu sein (vgl. S. 348). Wie Berzelius' amorphes Silicium zersetzt auch das graphitartige bei dem Glühen mit kohlens. Alkali die Kohlensäure unter Feuererscheinung, scheidet schwarze Kohle und Kohlenoxydgas ab und wird zu Kieselerde; es wird durch keine Säure angegriffen, aber durch mäfsig starke erwärmte Kali- oder Natronlauge unter Wasserstoffentwickelung vollständig, wenn auch nur langsam, gelöst; in einem Strom von trockenem reinem Chlorgas über der Spirituslampe erhitzt fängt es an zu glimmen und verbrennt es vollständig zu Chlorsilicium.

Die Resultate von H. Sainte-Claire Deville's neueren Untersuchungen sind theilweise (1) gleichzeitig mit Wöhler's Versuchen, später in ausführlicherer Darstellung (2) bekannt geworden. Der letzteren entnehmen wir Folgendes. — Bezüglich des amorphen Siliciums bestätigt Deville die früheren Angaben von Berzelius; nur scheint er die Existenz der Verbindungen von Silicium mit Wasserstoff und mit Kalium zu bezweifeln (mit Bestimmtheit fand er, dafs sich das Silicium nicht mit Natrium verbindet). — Zur Darstellung von reinem amorphem Silicium empfiehlt er, Chlorsilicium auf Natrium einwirken zu lassen. Ein weites Glasrohr wird im Inneren mit dünnen Glimmer-

(1) Compt. rend. XLII, 49; Instit. 1856, 22; J. pr. Chem. LXVII, 364; Chem. Centr. 1856, 170. — (2) Ann. ch. phys. [3] XLIX, 62.

Silicium. blättchen ausgekleidet, Natrium in mehrere Porcellanschiffchen vertheilt hineingebracht, und das Glasrohr mit einer tubulirten Retorte in Verbindung gesetzt, in deren Tubulus eine Glasröhre, die trockenen Wasserstoff zuleitet, und ein Trichter, dessen bis an die unterste Wandung der Retorte gehende Spitze hier durch einige Tropfen Quecksilber abgesperrt ist, mittelst eines Korkes eingesetzt sind. Ist der Apparat mit Wasserstoff gefüllt, so wird das Glasrohr zum Rothglühen erhitzt, dann durch den Trichter etwas Chlorsilicium in die Retorte gegeben und durch gelinde Erwärmung derselben in Dampf verwandelt, welcher durch das Natrium unter beträchtlicher Wärme- und Lichtentwickelung absorbirt wird. Man mufs mit dem Erhitzen und dem Zuleiten von Chlorsiliciumdampf fortfahren, bis kein metallisches Natrium mehr vorhanden ist und das Glasrohr schmilzt. Aus dem Einwirkungsproduct wird das Chlornatrium durch lange fortgesetztes Waschen mit siedendem Wasser entfernt und das rückständige Silicium dann getrocknet. Dieses zeigt die von Berzelius dem stark erhitzten Silicium beigelegten Eigenschaften; es sieht, im Wasser suspendirt, im Sonnenlicht glänzend und glimmerartig aus. — Das Silicium ist allerdings schmelzbar, wie schon Despretz (1) und Deville bei seinen früheren Versuchen gefunden. Letzterer macht jetzt darauf aufmerksam, dafs fein zertheilte schmelzbare Substanzen, deren Oxyde fast unschmelzbar sind, bei dem Zutritt der Luft erhitzt selbst unschmelzbar zu sein scheinen können. Nach ihm liegt der Schmelzpunkt des Siliciums zwischen denen des Gufseisens und des Stahls. Man kann das Silicium in einem mit Aetzkalk dick und dicht ausgekleideten Platintiegel schmelzen, welcher in einem Thontiegel im Windofen oder vor einem Gebläse sehr stark erhitzt wird; an den Berührungsstellen zwischen dem Kalk und dem Silicium bildet sich etwas Kalkglas, und das Silicium schmilzt zu Tröpfchen, welche

(1) Jahresber. f. 1849, 86.

nach dem Erstarren einzelne krumme Krystallflächen zeigen (dringt das geschmolzene Silicium durch den Kalk bis zum Platin, so schmilzt dieses durch Bildung von Siliciumplatin). — Wenn man das bei der oben beschriebenen Darstellung des Siliciums (durch Einwirkung von Chlorsilicium auf Natrium) erhaltene Gemenge von Chlornatrium und Silicium zusammen mit denjenigen Stücken der Porcellanschiffchen, welche durch das Natrium stark angegriffen und theilweise zu Silicium wurden, in einem aus dichter Gaskohle angefertigten Tiegel, welcher in einem aus Aetzkalk bereiteten Tiegel steht, sehr heftig in einem Gebläsefeuer erhitzt, so verflüchtigt sich das Chlornatrium, die Porcellanstücke schmelzen, und auf der von ihnen gebildeten glasartigen Masse findet man stahlgraue, dem Eisenglanz ähnlich sehende, das Glas ritzende, spröde Kügelchen von Silicium, welche namentlich durch die Streifung Spuren von Krystallisation, aber keine Spaltbarkeit zeigen; war die Hitze nicht genügend zur Verflüchtigung des Chlornatriums, so findet man die Siliciumkügelchen oft durch etwas Chlornatrium von einander getrennt, und in das Chlornatrium hineinragend Siliciumkrystalle deutlicher ausgebildet. — Geschmolzenes Silicium kann man auch erhalten durch Erhitzen von eisenfreiem Glaspulver (1) mit einer verhältnifsmäfsig geringen (nur zur Zersetzung der Hälfte des Glaspulvers hinreichenden) Menge Natrium in einer gewöhnlichen Röhre bis zum Rothglühen, und starkes Erhitzen der schwarzen Masse in einem Kohletiegel, welcher in einen gewöhnlichen Tiegel eingeschlossen ist, im Windofen, wo man dann kleine spröde stahlgraue Siliciumkügelchen in der obsidianartigen Glasmasse vertheilt findet. — Das Silicium kann auch durch Electrolyse ausgeschieden werden, indem man in der Mischung gleicher Theile Fluor-

(1) Dieses Glas bereitete Deville durch Zusammenschmelzen von 98 Th. Kieselerde, 27 Th. isländischen Doppelspaths und 21 Th. reinen kohlens. Kali's in einem Platintiegel.

Silicium.

kalium und Fluornatrium, welche man vor einer Gebläslampe geschmolzen erhält, Kieselerde auflöst, und dann ein Platin- und ein Kohlestück als Pole einer aus 4 Bunsen'schen Elementen bestehenden Batterie eintaucht, wo sich an dem positiven (Platin-) Polende Sauerstoff entwickelt und an dem negativen (Kohle-) Polende Silicium abscheidet. (Besteht auch das negative Polende aus Platin, so wird dieses alsbald zu Silicium-Platin.) — Bezüglich des graphitartigen Siliciums fügt Deville dem von ihm selbst schon früher und von Wöhler Mitgetheilten nichts wesentlich Neues hinzu. — Weitere Angaben aber macht er bezüglich des octaëdrischen Siliciums, derjenigen Modification, welche dem Diamant unter den Modificationen des Kohlenstoffs zu entsprechen scheint. Er erhält das Silicium jetzt octaëdrisch krystallisirt, indem er es sich aus schmelzendem Aluminium, welches durch die Einwirkung von Chlorsilicium mit Silicium übersättigt wird (in Folge des zunehmenden Siliciumgehalts und der Verminderung des Aluminiums, welches als Chloraluminium weggeht), allmälig ausscheiden läfst (1). Eine tubulirte Retorte, in deren Tubulus eine Zuleitungsröhre für trockenen Wasserstoff und ein bis zum Boden der Retorte reichender und mit etwas Quecksilber abgesperrter Trichter eingesetzt sind, steht in Verbindung mit einer Porcellanröhre, welche mehrere Porcellanschiffchen,

(1) Nach demselben Princip erhielt Deville auch krystallisirten Kohlenstoff, indem er den Dampf von Chlorkohlenstoff C_2Cl_4 über schmelzendes Gufseisen leitete, wo der sich ausscheidende Kohlenstoff von dem Eisen aufgelöst wurde, aber allmälig, durch die Zunahme des Kohlenstoffgehalts und die Verminderung des als Lösungsmittel dienenden Eisens in Folge der Verflüchtigung von Chloreisen, eine Uebersättigung eintrat, bei welcher der Kohlenstoff an der Oberfläche der feurig-flüssigen Lösung sich in kleinen hexagonalen Blättchen ausschied, die glänzender, als künstlicher Graphit, und irisirend waren. Wird an der Stelle des Eisens ein Metall angewendet, in welchem der Kohlenstoff sich nicht zu lösen vermag, wie z. B. Aluminium, Natrium oder Zink, so scheidet sich nur schwarzer amorpher Kohlenstoff aus.

Silicium.

jedes mit 8 bis 10 Grm. reinen Aluminiums beladen, enthält und andererseits durch einen gekrümmten Vorstofs das überschüssige Chlorsilicium in eine abgekühlte Vorlage leitet. Wenn der Apparat mit Wasserstoff gefüllt und die Porcellanröhre bis zum lebhaften Rothglühen erhitzt ist, wird durch den Trichter Chlorsilicium in die Retorte gegossen und hier durch gelinde Erwärmung in Dampf verwandelt. Die Einwirkung des Chlorsiliciumdampfs auf das Aluminium findet unter Wärmeentwickelung und wie es scheint unter Herumspritzen der Masse statt, und hierauf scheint es zu beruhen, dafs das reducirte Silicium die Porcellanschiffchen in Form grofser und schöner Nadeln erfüllt. Diese Nadeln sind dunkel-eisengrau, im zurückgeworfenen Lichte röthlich, irisirend wie Eisenglanz, welchem das Silicium überhaupt an Farbe und Härte gleicht; sie ritzen und schneiden das Glas. Die Nadeln wurden zuerst von Deville (1) und von Senarmont (2) für hexagonale Prismen gehalten, welche an den Enden durch ein Rhomboëder von etwa 69°30′ begrenzt seien, später aber von Senarmont (3) als hexagonal erscheinende Aggregate von Tetraëdern oder Octaëdern (in der Richtung einer hexaëdrischen Axe an einander gereiht) erkannt, welche an den Enden durch ein Tetraëder (von 70° 32′ Kantenwinkel) begrenzt sind. Descloizeaux (4) fand unter den von Deville dargestellten Siliciumkrystallen auch rundum ausgebildete Octaëder. — Wenn man an der Stelle des Chlorsiliciumdampfs Fluorsiliciumgas zur Darstellung von Silicium in der angegebenen Weise auf Aluminium einwirken läfst, so erhält man auch Silicium, aber gemengt mit Fluoraluminium, welches sehr schwerflüchtig ist (in der weifsen Masse des Fluoraluminiums sind dann die feinen Nadeln des

(1) In der S. 347 unter (1) angef. Abhandl. — (2) Compt. rend. XLII, 52. — (3) Ann. ch. phys. [3] XLVII, 169; Compt. rend. XLII, 318; Instit. 1856, 77; Pogg. Ann. XCVII, 644; J. pr. Chem. LXVIII, 544; Chem. Centr. 1856, 177. — (4) Instit. 1856, 81.

Siliciums eingewachsen); im Beginn der Einwirkung condensirt sich in der Vorlage eine sehr geringe Menge einer sehr flüchtigen, dem Glas nur wenig adhärirenden Flüssigkeit, deren Bildung und Zusammensetzung noch unerforscht ist, welche aber nach Deville's Vermuthung vielleicht eine Verbindung von Silicium mit halb so viel Fluor sein kann, als damit in dem Fluorsiliciumgas vereinigt ist. — Zur Darstellung von reinem Silicium mufs das angewendete Aluminium ganz rein sein. Jedenfalls behandelt man das reducirte Silicium zweckmäfsig nach einander mit siedendem Königswasser, schmelzendem (nur etwas über seinen Schmelzpunkt erhitztem) saurem schwefels. Kali und heifser Flufssäure. So gereinigtes Silicium giebt nach der Umwandlung in kiesels. Kali und Zerlegung des letzteren reine weifse Kieselerde; 100 Th. Silicium gaben 205,3 Kieselerde.

Siliciumverbindungen.

H. Kopp (1) hat besprochen, dafs die physikalischen Eigenschaften der Siliciumverbindungen bis jetzt eben so wenig wie ihre chemischen die Frage entscheiden lassen, welches Atomgewicht dem Silicium und welche Formeln seinen Verbindungen beizulegen seien. Er hebt hervor, dafs die spec. Gewichte der gas- oder dampfförmigen Siliciumverbindungen für das Atomgewicht Si = 14,2 (wonach Chlorsilicium = $SiCl_2$ und Kieselerde = SiO_2) sprechen, und dafs der aus den Siedepunkten des Bromsiliciums und des Chlorsiliciums entnommene Beweis (2), das Atomgewicht des Siliciums sei = 21,3 (das Chlorsilicium $SiCl_3$ und die Kieselerde SiO_3), nach den in neuerer Zeit erkannten Thatsachen (vgl. S. 53 f.) nicht mehr haltbar ist.

Kieselerde.

Einer früheren Angabe von Brewster, dafs die in der Cuticula von Equisetum und von Gräsern abgeschiedene Kieselerde das Licht polarisire und krystallinisch sei, widerspricht J. W. Bailey (3), nach welchem die in Pflanzen

(1) In der S. 53 angef. Abhandl. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 399 f. — (3) Sill. Am. J. [2] XXI, 357; J. pr. Chem. LXX, 68.

ausgeschiedene Kieselerde, wenn von aller organischer Substanz befreit, das Licht nicht polarisirt.

Kieselsaure Salze.

Fremy (1) hat einige vorläufige Mittheilungen über künstlich dargestellte kiesels. Salze gemacht. Kieselerdehydrat verbinde sich mit Alkalien bei wenig erhöhter Temperatur zu krystallisirbaren, in Wasser löslichen Salzen $KO, 3 SiO_3 + aq.$ und $NaO, 3 SiO_3 + 20 HO$, welche aus ihrer Lösung durch Alkohol gefällt werden, nach dem Eindampfen der Lösung bei dem Abkühlen derselben eine gallertartige Masse geben und schon durch gelindes Glühen zersetzt werden, indem Wasser aus der geglühten Masse Alkali ausziehe und Kieselerde zurücklasse, welche je nach der Stärke des Glühens noch in verdünnten Alkalien löslich oder nur in schmelzendem Alkalihydrat löslich sei. Diese Salze werden bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Einfluſs eines Ueberschusses von Basis zu $2 KO, 3 SiO_3 + aq.$ und $2 NaO, 3 SiO_3 + aq.$, welche letztere Verbindungen beständiger seien als die ersteren, jedoch auch noch nach dem Erhitzen einen Theil der darin enthaltenen Basis abgeben. Bei dem Kochen dieser Salze mit einem Ueberschuſs von Alkali entstehen Verbindungen $3 KO, 3 SiO_3 + aq.$ und $3 NaO, 3 SiO_3 + aq.$, welche, wie die zunächst vorhergehenden, unkrystallisirbar seien, aber nicht mehr durch Erhitzen zersetzt werden und selbst nach dem Rothglühen noch in Wasser löslich seien. Durch Schmelzen dieser Salze mit einem Ueberschuſs von Alkali oder von Quarz mit Kali- oder Natronhydrat erhalte man endlich eine Reihe sehr beständiger und leicht krystallisirender Salze, unter welchen die Natronverbindung die Zusammensetzung $4 NaO, 3 SiO_3 + 26 HO$ habe. Das Genauere über diese Verbindungen ist noch nicht bekannt geworden; was Fremy bis jetzt als Folgerungen aus den von ihm

(1) Compt. rend. XLIII, 1146; Instit. 1856, 455; J. pharm. [3] XXXI, 81; Chem. Centr. 1857, 125.

gefundenen Thatsachen aufstellt, dafs die Kieselsäure eine vielbasische Säure sei und mehrere Reihen von Salzen von verschiedener Beständigkeit bilde, enthält Nichts Neues.

Glas. Dafs das Wasser bei anhaltendem Sieden in Berührung mit Glas dieses angreift, war bereits von Scheele und Lavoisier nachgewiesen worden. Nach Pelouze (1) findet diese Einwirkung in sehr erheblich beschleunigter und vermehrter Weise statt, wenn man das Glas fein gepulvert mit Wasser zusammenbringt. Als gutes weifses Glas, welches 72,1 pC. Kieselerde, 12,4 Natron, und 15,5 Kalk nebst Spuren von Thonerde und Eisenoxyd enthielt, sehr fein gepulvert mit öfters ergänztem destillirtem Wasser in einer Porcellanschale gekocht wurde, lösten sich in dem Wasser etwas über 3 pC. vom Gewicht des Glases und das ungelöst Gebliebene gab an Salzsäure unter Aufbrausen 1,5 pC. vom Gewicht des Glases an Kalk ab. Ein anderes gutes weifses Glas, welches 77,3 pC. Kieselerde, 16,3 Natron und 6,4 Kalk nebst Spuren von Thonerde und Eisenoxyd enthielt, gab bei gleicher Behandlung an siedendes Wasser 18,2 von seinem Gewicht (darin 5,6 pC. Natron und das Uebrige Kieselerde, der Formel 2 NaO, 3 SiO_2 entsprechend) ab und Salzsäure nahm aus dem ungelöst Gebliebenen 2 pC. vom Gewicht des Glases an Kalk auf; $1/5$ der ganzen Glasmasse war hier durch die Einwirkung des siedenden Wassers zersetzt. Als dieselben Glassorten fein gepulvert während einiger Minuten mit kaltem Wasser geschüttelt wurden, zeigten sich, nach dem Gewichtsverlust des Glases und der Menge des nun mit verdünnter Salzsäure ausziehbaren Kalkes bemessen, 2 bis 3 pC. vom Gewicht des Glases zersetzt; als sie mit Wasser während einiger Minuten gekocht wurden, betrug die zersetzte Menge 5 bis 6 pC. Alle im Handel vorkommenden Glassorten zersetzen sich,

(1) Compt. rend. XLIII, 117; Instit. 1856, 268; Dingl. pol. J. XCLII, 121; Chem. Centr. 1856, 719.

wenn fein gepulvert der Luft ausgesetzt, allmälig unter Kohlensäureabsorption. Auch Glaspulver, welches mit Wasser überdeckt während einiger Tage der Luft ausgesetzt bleibt, absorbirt Kohlensäure und braust dann mit Säuren auf; wird Glaspulver mit Wasser gekocht, in welches man Kohlensäure leitet, so tritt die Absorption der letzteren sehr rasch ein. Wird Glaspulver während einiger Stunden mit schwefels. Kalk gekocht, so bilden sich erhebliche Mengen von schwefels. Natron. Feines Glaspulver bläut augenblicklich geröthetes Lackmuspapier und grünt den Veilchensyrup. Fein gepulvertes Bleiglas giebt, wenn kurze Zeit mit schwach angesäuertem Wasser geschüttelt, an dieses so viel Bleioxyd ab, dafs Schwefelwasserstoff aus der Flüssigkeit Schwefelblei fällt. Das s. g. entglaste Glas verhält sich gegen Wasser wie das gewöhnliche; nur scheint es noch leichter zersetzbar zu sein. — Pelouze glaubt nicht, dafs die gewöhnlichen Glasgefäfse, welche derartige Zersetzungen nur in unmerklicher Weise zeigen, eine der Einwirkung des Wassers besonders widerstehende Oberfläche haben, da auch abgeschliffene und polirte Spiegelgläser in ganzen Stücken der Einwirkung des Wassers länger widerstehen, fein gepulvert aber dadurch in erheblicher Menge zersetzt werden; er ist der Ansicht, dafs bei dem gepulverten Glas die starke Zersetzung durch Wasser nur eine Folge der verminderten Cohäsion und mechanischen Widerstandsfähigkeit sei.

Untersuchungen über verschiedene Umänderungen des Glases veröffentlichte Hausmann (1). Er bespricht zuerst das oberflächliche Blindwerden des Glases an der Luft, und die dabei stattfindende Ueberkleidung desselben mit einer farbenspielenden und weniger durchsichtigen Rinde. Sodann erörtert er die weiter eindringende Veränderung,

(1) Nachrichten v. d. Univ. u. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen 1856, Nr. 5, 114; Instit. 1856, 288.

Glas. welche das Glas durch längeres Verweilen im Erdboden erleidet, und wobei es oberflächlich weifs, opak und dem Perlmutter ähnlich farbenspielend wird und mehrere dünne von einander ablösbare Schalen sich auf ihm bilden. In der Rinde eines so veränderten Glases fand er einen erheblichen Wassergehalt; er theilt die Resultate mit, welche Geuther bei der Analyse *A* des unveränderten inneren Theils und *B* der (nur in sehr geringer Menge zur Untersuchung verwendeten) umgeänderten Rinde eines in der Nähe von Rom ausgegrabenen antiken Glases erhielt (das Wasser entwich aus dem verwitterten Glas erst bei anhaltendem Rothglühen) :

	SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO *)	NaO	KO	HO
A	59,2	5,6	7,0	1,0	2,5	21,7	3,0	—
B	48,8	3,4	11,3	6,8	11,3	—	—	19,3

*) mit Spuren von MnO.

Hausmann betrachtet diese Umwandlung, wobei im Wesentlichen sämmtliches Alkali nebst etwas Kieselerde weggeht, als der Kaolinbildung verwandt. — Er bespricht weiter die s. g. Entglasung des Glases durch anhaltendes Erhitzen bis zum Erweichen desselben. Von den hier erhaltenen Resultaten, welche meistens mit den schon früher erlangten (1) übereinstimmen, erwähnen wir hier nur, dafs auch Hausmann das spec. Gew. des entglasten Glases etwas geringer fand, als das des unveränderten (für grünes Flaschenglas 2,62, nach dem Entglasen 2,57), und dafs er der Ansicht beistimmt, die Entglasung gehe ohne Veränderung der chemischen Zusammensetzung des Glases vor sich; Analysen, welche Geuther *A* mit grünem Flaschenglas und *B* mit demselben nach völliger Entglasung anstellte, ergaben :

	SiO_3	KO	NaO	CaO	MgO	MnO u. FeO	Al_2O_3
A	65,2-66,2	14,5	0,5	16,2-17,3	3,0-3,6	3,1-3,8	0,8
B	65,2	13,2	1,1	17,3	3,5	3,1	0,4

(1) Vgl. Jahresber. f. 1855, 367 ff.

Wasserglas, mit Sand überdeckt in einem Ziegelofen während eines Brandes gelassen, zeigte Schmelzung, aber keine Entglasung.

Ultramarin.

Das Ultramarin ist Gegenstand mehrfacher Untersuchungen gewesen, aus welchen wir hier nur, was die Constitution der als Ultramarin bezeichneten Substanzen und die Ursache ihrer Färbung betrifft, das Hauptsächlichste in kurzem Auszuge aufnehmen können.

Stölzel (1) untersuchte blaues Ultramarin (*A*) und grünes (*B*) aus der Fabrik zu Kaiserslautern. Bezüglich des Schwefelgehalts wurde die Menge des als Schwefelsäure in der salzs. Lösung des Ultramarins enthaltenen Schwefels ermittelt, und diese von der Gesammtmenge des Schwefels, wie sich dieselbe nach Behandlung des Ultramarins mit heifsem Königswasser ergab, abgezogen, um die Quantität des in anderer Form, als Schwefelsäure, im Ultramarin enthaltenen Schwefels zu finden. Die Resultate der Analysen waren :

	Al_2O_3	Fe	CaO	Na	SiO_3	SO_3	S	Cl	MgO, KO, PO_5	Summe
A	31,18	0,50	0,44	11,10	38,11	3,54	4,52	0,91	Spuren	90,30
B	30,11	0,49	0,45	19,09	37,46	0,76	6,08	0,37	Spuren	94,81

Wenn man auch in dem blauen Ultramarin das Natrium und das Eisen als Natron und als Eisenoxyd enthalten annehmen wollte, was noch 6,78 pC. Sauerstoff ergäbe, zeigt die Analyse ein Deficit von 2,92 pC.; wird bei dem grünen Ultramarin das Natrium und das Eisen als Oxyd berechnet, so ergiebt sich ein Ueberschufs in der Analyse von 1,66 pC. Stölzel ist der Ansicht, bei der Umwandlung des grünen Ultramarins in blauen nehme, während die übrigen wesentlichen Bestandtheile in beiden Substanzen gleich bleiben, die absolute Menge des Schwefels und des Natriums ab, es vermehre sich aber die relative Menge des Schwefels gegen die des Natriums und die Menge der Schwefelsäure,

(1) Ann. Ch. Pharm. XCVII, 35; im Ausz. Dingl. pol. J. CXL, 210; J. pr. Chem. LXVIII, 296; Chem. Gaz. 1856, 91; J. pharm. [3] XXIX, 238; Cimento III, 117.

Ultramarin. und zugleich finde Sauerstoffaufnahme statt, was er als für die Bildung des blauen Ultramarins wesentlich betrachtet; er glaubt, dafs es eine schwefligs. oder polythions. Verbindung sei, welche, sei es mit oder ohne Zuthun des Eisens, die Färbung des blauen Ultramarins bedinge. — Er hat noch das Verhalten beider Arten Ultramarin gegen chemische Agentien untersucht; wir müssen bezüglich der Einzelnheiten auf die Abhandlung selbst verweisen.

Breunlin (1) untersuchte gleichfalls das blaue und das grüne Ultramarin, unter Berücksichtigung, welche Bestandtheile als wesentliche und welche als Beimengungen darin enthalten sind. Das bei 100° getrocknete Ultramarin wurde mittelst Salzsäure zersetzt, und aus dem Rückstand, welcher Schwefel, Thon und Kieselerde aus dem Silicat des Ultramarins enthielt, die letztere mittelst Kalilauge ausgezogen. Aus der Bestimmung des Gesammt-Schwefelgehalts in dem Ultramarin, durch Schmelzen des letzteren mit Soda und Salpeter, des in der salzs. Lösung des Ultramarins in Form von Schwefelsäure enthaltenen Schwefels (2) und des bei Zersetzung des Ultramarins mittelst Salzsäure sich bildenden Schwefelwasserstoffs (durch Titriren mit Jodlösung) konnte er ableiten, wieviel von dem nicht als Schwefelsäure im Ultramarin enthaltenen Schwefel bei Zersetzung mit Salzsäure Schwefelwasserstoff bildet (S_a) und wieviel dabei sich als Schwefelmilch ausscheidet (S_b). Seine Versuche mit 5 Sorten blauen (I bis V) und 2 Sorten grünen (VI u. VII) Ultramarins ergaben (von der gefundenen Menge Natron wurde die der Menge des Schwefels S_a entsprechende Quantität als Natrium berechnet und abgezogen) :

(1) Ann. Ch. Pharm. XCVII, 295; im Ausz. Dingl. pol. J. CXL, 214; J. pr. Chem. LXVIII, 299; Chem. Centr. 1856, 647; Phil. Mag. [4] XI, 528; Ann. ch. phys. [3] XLVIII, 64. — (2) Die Schwefelsäure ist in dem Ultramarin an Kalk gebunden als Gyps beigemengt, und läfst sich aus dem Ultramarin, nachdem dasselbe durch verdünnten Alkohol benetzbar gemacht ist, vollständig mit Wasser auswaschen.

Ultramarin.

	I	II	III	IV	V	VI	VII
SiO_2	37,41	40,91	38,48	36,32	36,59	38,39	38,79
Al_2O_3	29,99	24,19	28,45	25,88	25,05	27,38	28,27
Fe_2O_3	1,32	0,50	0,65	3,06	0,91	0,63	0,89
NaO	14,90	16,28	19,23	20,97	17,20	16,93	13,88
Na	2,85	3,17	1,90	2,12	3,19	5,29	5,54
S a.	1,99	2,20	1,32	1,44	2,22	3,68	3,85
S b.	7,10	8,45	4,88	5,82	8,68	3,49	5,72
CaO	0,47	0,82	0,60	1,11	1,02	0,83	0,90
SO_3	2,34	1,31	3,07	2,68	1,99	0,52	0,58
Thon	2,83	1,46	2,04	2,34	2,80	1,70	0,96
	101,20	99,29	100,62	101,74	99,85	99,84	99,88

oder, nach Abzug der als Verunreinigungen zu betrachtenden Substanzen (Eisenoxyd, schwefels. Kalk, Thon) auf 100 berechnet :

	I	II	III	IV	V	VI	VII
SiO_2	39,69	42,97	40,81	39,25	39,37	40,84	40,88
Al_2O_3	31,82	25,41	30,17	27,97	26,97	28,87	29,44
NaO	15,81	17,10	20,40	22,66	18,51	17,69	14,45
Na	3,03	3,34	2,02	2,28	3,43	5,56	5,76
S a.	2,11	2,31	1,40	1,56	2,38	7,54	9,97
S b.	7,54	8,87	5,20	6,28	9,34		

Breunlin' discutirt die bisher über die Constitution des Ultramarins und das darin enthaltene färbende Princip ausgesprochenen Ansichten, und entwickelt dann die Folgerungen, welche er aus den von ihm erhaltenen Resultaten zieht. Hiernach wäre in dem blauen Ultramarin Fünffach-Schwefelnatrium, in dem grünen Zweifach-Schwefelnatrium mit einem Silicat von constanter Zusammensetzung, und zwar einer der des Nephelins ähnlichen, verbunden; es wäre im reinen Zustand :

A) blaues Ultramarin : 2 ([2 NaO, SiO_3] + 2 [Al_2O_3, SiO_3]) + NaS_5

B) grünes Ultramarin 1 ([2 NaO, SiO_3] + 2 [Al_2O_3, SiO_3]) + NaS_2

welchen Formeln die Procentgehalte entsprechen :

	SiO_3	Al_2O_3	NaO	Na	S_a	S_b
A :	38,59	29,19	17,60	3,27	2,27	9,08
B :	38,21	28,90	17,48	6,46	9,00	

Ultramarin.

Breunlin erklärt hiernach die Umwandlung des grünen in blaues Ultramarin einfach durch den Uebergang von Zweifach-Schwefelnatrium in Fünffach-Schwefelnatrium, welcher bei dem Erhitzen des grünen Ultramarins mit Soda und Schwefel, oder mit Schwefel allein, einfach durch Aufnahme von Schwefel erfolge, bei dem Glühen für sich an der Luft durch die Einwirkung von Kieselerde des Silicats auf das Zweifach-Schwefelnatrium, wo sich oxydirendes Natrium austrete und Fünffach-Schwefelnatrium entstehe. Dafs der Schwefel in dem Ultramarin nicht als unterschwefligs. Salz enthalten ist, geht nach Breunlin, abgesehen davon, dafs die Analysen auf einen entsprechenden Sauerstoffgehalt nicht hinweisen, auch daraus hervor, dafs bei der Temperatur, bei welcher der Ultramarin sich bildet, unterschwefligs. Salz nicht bestehen kann.

Wilkens (1) unterschied gleichfalls für das Ultramarin die unwesentlichen Bestandtheile (Sand, Thon, Eisenoxyd, Kalk, Kali, Magnesia, Schwefelsäure, Chlor u. a.) von den wesentlichen, und hebt bezüglich der letzteren hervor, dafs bei Behandlung von blauem Ultramarin mit Salzsäure, wo bei verschiedenen Sorten Ultramarin wechselnde Mengen ungelösten Rückstandes bleiben, in der Lösung doch Thonerde und Natron in constantem Verhältnisse sich finden. Auch er zersetzte das Ultramarin mittelst Salzsäure, zog aus dem (vom freien Schwefel durch Erhitzen befreiten) Rückstand die aus dem Silicat des Ultramarins stammende Kieselerde durch Kochen mit kohlens. Natron aus, bestimmte den Kieselerdegehalt des rückständigen Sands und Thons, und zog diesen, um den Kieselerdegehalt des Silicats im reinen Ultramarin zu finden, von dem Gesammtgehalt des Ultramarins an Kieselerde ab. Von dem Gesammtgehalt an Schwefel wurde der in der salzs. Lösung

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIX, 21; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 648; J. pr. Chem. LXIX, 417.

als Schwefelsäure enthaltene abgezogen; der Theil des in anderer Form, als Schwefelsäure, im Ultramarin enthaltenen Schwefels, welcher bei Einwirkung von Salzsäure zu Schwefelwasserstoff wird, wurde mittelst Jodlösung bestimmt, und auch Wilkens fand, wie Breunlin, dafs von diesem Schwefel $\frac{1}{4}$ zu Schwefelwasserstoff wird und $\frac{3}{4}$ sich ausscheiden. — Wilkens giebt für die Zusammensetzung von 5 von ihm aus verschiedenen Thonsorten bereiteten blauen Ultramarinen (I bis V; II hatte noch einen Zusatz von Kieselerde erhalten) und 4 Ultramarinen anderer Fabriken (VI bis IX) folgende Resultate der Analysen :

Ultramarin.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
SiO_3	36,74	31,14	36,15	36,81	35,77	31,89	35,73	34,27	31,68
Al_2O_3	23,97	20,80	23,25	24,81	23,75	20,59	24,95	23,68	21,03
S	12,08	10,59	11,93	11,46	12,77	9,05	12,84	10,61	10,63
NaO	18,15	17,04	18,61	20,27	19,53	17,57	19,23	18,73	18,29
SO_3	1,49	1,32	1,50	1,03	2,28	1,80	2,52	3,00	1,62
Fe_2O_3	1,07	1,26	0,75	0,91	0,90	3,21	0,69	0,70	0,68
CaO	1,17	0,73	0,39	0,50	0,37	0,30	0,77	0,35	0,23
Rückstand	4,73	17,57	6,13	3,82	2,84	15,23	3,83	8,91	14,56
	99,40	100,45	98,71	99,11	98,21	99,64	100,56	100,25	98,72

oder, wenn die gefundenen Mengen Kieselerde, Thonerde, Schwefel und Natron für sich auf 100 berechnet werden :

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
SiO_3	40,25	39,89	40,19	39,10	38,95	40,31	38,52	39,24	38,81
Al_2O_3	26,62	26,40	25,85	26,72	25,87	26,03	26,90	27,12	25,76
S	13,42	12,69	13,27	12,35	13,91	11,45	13,85	12,15	13,02
NaO	19,89	21,52	20,69	21,83	21,27	22,21	20,73	21,45	22,41

Wilkens giebt dem reinen blauen Ultramarin die Formel :

$$2\,(Al_2O_3,\ SiO_3) + Al_2O_3,\ 3\ SiO_3 + NaO,\ S_2O_2 + 3\ NaS,$$

welche, wenn man die Kieselerde, die Thonerde, den Schwefel und alles Natrium als Natron auf 100 berechnet, entspricht : 38,75 pC. Kieselerde, 26,37 Thonerde, 13,68

Ultramarin. Schwefel und 21,20 Natron. Wilkens betrachtet das blaufärbende Princip im blauen Ultramarin als aus unterschwefligs. Natron und Schwefelnatrium bestehend; auf der Zersetzung der unterschwefligen Säure zu Schwefel und schwefliger Säure und der Einwirkung der letzteren auf einen Theil des aus dem Schwefelnatrium entstehenden Schwefelwasserstoffs beruhe die Ausscheidung von Schwefel neben der Bildung von Schwefelwasserstoff bei der Zersetzung des Ultramarins durch Salzsäure. Er stützt sich darauf, dafs bei der Darstellung von Ultramarin aus Thon, schwefels. Natron und Kohle ein geringer Luftzutritt zur Hervorbringung der blauen Farbe nöthig ist, welcher seiner Ansicht nach eine theilweise Umwandlung von Schwefelnatrium in unterschwefligs. Natron bewirkt; die Beeinträchtigung der Farbe durch stärkeren Luftzutritt beruht nach ihm darauf, dafs das unterschwefligs. Natron höher oxydirt und ein anderer Theil des zur Verbindung gehörigen Schwefelnatriums in unterschwefligs. Natron verwandelt wird. Der Zusatz von Schwefel bei dem Glühen des Ultramarins gestatte, bei vollem Luftzutritt zu erhitzen, indem theilweise der verbrennende Schwefel als schweflige Säure mit dem überschüssigen Schwefel unterschweflige Säure bilde und somit das Schwefelnatrium in der Ultramarinverbindung vor weiterer Zersetzung geschützt sei. Gegen Breunlin's Ansicht über die Verschiedenheit in der Constitution des blauen und des grünen Ultramarins macht Wilkens (welcher geneigt ist, dieses letztere als eine reine Schwefelnatriumverbindung zu betrachten) namentlich geltend, dafs das grüne Ultramarin sich nicht bei Luftabschlufs durch Erhitzen mit Schwefel in blaues überführen läfst, sondern nur bei Zutritt von Sauerstoff (es genüge dann Erhitzen bis nur um einige Grade über 100°, bei welcher Temperatur unterschwefligs. Salz leicht gebildet werde); ferner, dafs das grüne Ultramarin ohne Schwefelzusatz durch Erhitzen an der Luft gebläut wird, bei einer Temperatur, wo noch nicht Kieselsäure des Silicats dem

Zweifach-Schwefelnatrium des grünen Ultramarins Natrium entziehen und so die Bildung von Fünffach-Schwefelnatrium veranlassen könne (was Breunlin annahm).

Breunlin tritt der Ansicht bei, dafs der Eisengehalt des Ultramarins nur unwesentlich ist. Auch Wilkens betrachtet die Färbung des Ultramarins nicht als durch den Eisengehalt bedingt. Habich (1), welcher über die Bereitung des Ultramarins namentlich in technischer Beziehung Mittheilungen gemacht hat, giebt an, dafs er aus absolut eisenfreien Materialien Ultramarin von der gröfsten Farbenintensität dargestellt hat; auch er betrachtet die Färbung des Ultramarins als wesentlich auf Schwefelnatrium und einer Sauerstoffverbindung des Schwefels beruhend.

Gentele, welcher die Einwirkung verschiedener Agentien auf grünes und blaues Ultramarin beschrieben hat (2), schliefst aus den von ihm erhaltenen Resultaten, dafs das färbende Princip im grünen Ultramarin eine kleine Menge blauen Ultramarins und ein Einfach-Schwefelmetall sei, das Färbende im blauen Ultramarin sei aber ein Mehrfach-Schwefelmetall; er bestreitet, dafs Schwefel in einer Sauerstoffverbindung in die Zusammensetzung des färbenden Bestandtheils eingehe. — Gentele hat ferner (3) verschiedene Sorten blauen und grünen Ultramarins untersucht; auf die Menge des Schwefels, welcher bei der Zersetzung mittelst Salzsäure als Schwefelwasserstoff entweicht (und in dieser Form in den Resultaten der Analysen aufgeführt ist), schlofs Gentele nur in der Art, dafs er von dem Gesammtgehalt des Ultramarins an Schwefel die Menge des als Schwefelsäure in der salzs. Lösung enthaltenen und die Menge des bei der Zersetzung durch Salzsäure sich ausscheidenden und im Rückstand bleibenden (welche letztere Schwefelmenge er nach dem Auswaschen des Rück-

(1) Dingl. pol. J. CXXXIX, 28. — (2) Dingl. pol J. CXL, 223. — (3) Dingl. pol. J. CXLI, 116.

Ultramarin. stands direct bestimmte) abzog. Er theilt folgende Resultate seiner Analysen mit (wo Nichts anderes bemerkt ist, war das Ultramarin über Schwefelsäure getrocknet und wurde das da noch darin enthaltene Wasser durch längeres Erhitzen über 100° bestimmt) :

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
S	3,63	5,34	4,12	5,80	5,90	6,38	6,30	6,61	6,64	3,11
HS	3,00	1,41	1,73	1,13	0,93	0,68	0,66	1,34	0,87	3,20
SO_3	0,59	0,39	1,18	0,96	2,53	2,63	2,10	3,14	2,70	0,72
SiO_3	37,82	40,81	39,86	39,60	36,91	38,36	38,54	40,42	38,28	39,52
Al_2O_3	29,39	30,45	31,05	31,31	29,17	30,32	30,76	25,83	31,90	30,48
Fe_2O_3	1,40	0,51	0,53	1,41	1,01	1,35	0,59	1,09	0,70	0,86
CaO	1,13	0,58	0,66	1,27	0,60	0,70	0,47	1,18	1,02	1,35
NaO	25,31	16,06	19,77	17,02	21,26	21,42	20,07	20,73	20,11	23,04
HO	—	4,80*)	2,10	3,45	?	?	1,57*)	—	—	—
Summe	101,80	100,35	100,93	101,95	98,31	101,84	101,06	100,34	102,22	102,28

*) nebst Salmiak.

I Utramaringrün von Nürnberg, die hellste Sorte. — II Hellblaues Ultramarin, erhalten durch dreimaliges Eindampfen des grünen Ultramarins I mit Salmiak bis zur Trockne; bei dem Erhitzen nahm dieser ganz helle Ultramarin rasch eine schöne dunkle Farbe an. — III Blauer Ultramarin, aus dem grünen I durch mehrmaliges Abbrennen mit Schwefel in einer Porcellanschale über der Weingeistlampe dargestellt. — IV Blauer Ultramarin, aus dem grünen I mittelst Chlor dargestellt. — V eine dunklere Sorte Nürnberger blauen Ulramarins. — VI Dieselbe Sorte, nach vorgängigem Erhitzen auf 200°. — VII Dieselbe Sorte, nach dreimaligem Eindampfen mit Salmiak bis zur Trockne. — VIII Meifsner Lasursteinblau (der bei Behandlung mit Salzsäure bleibende Rückstand zeigt zuerst fleischrothe Färbung). — IX Blauer Ultramarin von Alexanderthal bei Coburg, von gleicher Farbentiefe wie V und VIII. — X Ultramaringrün von nicht näher angegebenem Ursprung.

Gentele hebt hervor, dafs ihm die blauen Ultramarine nicht ein constantes Verhältnifs zwischen dem als Schwefelwasserstoff frei werdenden und dem sich ausscheidenden Schwefel ergaben. Das in den grünen Ultramarinen enthaltene Schwefelmetall, für welches die Analysen NaS_2 ergaben, sei wohl ein Gemenge von Einfach- und Mehrfach-Schwefelnatrium. In dem blauen Ultramarin sei wohl keine niedrigere Schweflungsstufe als NaS_{10} enthalten; wo die Analysen eine niedrigere Schweflungsstufe ergaben, sei wahrscheinlich Zehnfach-Schwefelnatrium mit Einfach-Schwefelnatrium gemengt gewesen, wodurch die Farbe wohl nur wenig in's Grünliche nuancirt werde. Er scheint übrigens das Schwefelmetall als mit Kieselerde zu einem näheren

Bestandtheile des Ultramarins verbunden zu betrachten. — Bezüglich der Einzelnheiten dieser Untersuchungen, wie auch weiterer Mittheilungen Gentele's über die fabrikmäfsige Bereitung der Ultramarine (1) müssen wir auf die Abhandlungen verweisen.

Titan. Verbindungen desselben.

A. W. Hofmann (2) hat mitgetheilt, dafs nach Versuchen von Duppa das *Bromtitan* sich erhalten läfst durch Ueberleiten von Bromdampf über ein inniges Gemenge von Titansäure und Kohle bei Rothglühhitze und Rectificiren des so erhaltenen braunen, krystallinisch erstarrenden Products über Quecksilber, welches das überschüssige Brom wegnimmt. Das so erhaltene Bromtitan bildet eine bernsteingelbe, schön krystallinische Masse, welche rasch Feuchtigkeit anzieht und sich dabei zu Titansäure und Bromwasserstoff zersetzt; es hat das spec. Gewicht 2,6, schmilzt bei 39° und siedet bei 230°, um 3 × 32° höher als das bei 135° siedende Chlortitan. Hofmann wirft, an eine nach den früher bekannten Thatsachen von Kopp angenommene Siedepunksregelmäfsigkeit (3) erinnernd, die Frage auf, ob nicht das Bromtitan als $TiBr_3$, das Chlortitan als $TiCl_3$ und die Titansäure als TiO_3, mit dem Atomgewicht Ti = 37, zu betrachten seien. — H. Kopp (4) hat dagegen bemerkt, dafs einerseits aus den Siedepunkten der Brom- und der Chlorverbindung sich ein Beweis für die neuen Formeln nicht ableiten läfst (vgl. S. 53 f.), andererseits die Dampfdichten der Titanverbindungen und der Isomorphismus der Titansäure mit dem Zinnoxyd für die alten Formeln $TiBr_2$, $TiCl_2$ und TiO_2 und das Atomgewicht Ti = 25 sprechen. Mit denselben Gründen hat sich für die Beibehaltung der

(1) Dingl. pol. J. CXLII, 351. — (2) Compt. rend. XLII, 352; Instit. 1856, 78 u. 414; Ann. ch. phys. [3] XLVII, 164; Arch. ph. nat. XXXI, 349 u. XXXII, 230; Berl. Acad. Ber. 1856, 154; Pogg. Ann. XCVII, 510; Chem. Centr. 1856, 290; J. pr. Chem. LXVIII, 253; Phil. Mag. [4] XI, 232; Chem. Gaz. 1856, 138; Cimento III, 153. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848. 93. Vgl. S. 53 f. dieses Berichts. — (4) In der S. 53 angef. Abhandl.

bisherigen Betrachtungsweise auch **Marignac** (1) ausgesprochen.

Tantal und Verbindungen desselben.

H. Rose hat Resultate seiner Untersuchungen über das Tantal und seine Verbindungen mitgetheilt, welche er namentlich, um für die Beurtheilung der ähnlichen Niobiumverbindungen Anhaltspunkte zu gewinnen, unternommen hat.

Bezüglich des *metallischen Tantals und der Chlor- und Bromverbindungen desselben* (2) kam er zu folgenden Resultaten. — Das metallische Tantal wurde dargestellt aus der Verbindung des Fluortantals mit Fluornatrium, von welcher 3 Th. mit 1 Th. Natrium in einem gut bedeckten eisernen Tiegel geschichtet erhitzt wurden. Bei dunkler Rothglühhitze erfolgt Einwirkung unter starkem Erglühen; das schwarze Product hinterläfst in Wasser gebracht ein schwarzes, mit Wasser und dann mit sehr verdünntem Weingeist auszuwaschendes Pulver. Letzteres (welches das spec. Gew. 10,08, nach dem Glühen in Wasserstoff 10,78 ergab) ist metallisches Tantal, doch verunreinigt durch saures tantals. Natron; es leitet die Electricität gut (**Berzelius** erhielt nach demselben Verfahren das Tantal als ein, vielleicht wegen feiner Zertheilung, die Electricität nicht leitendes Pulver), verbrennt an der Luft erhitzt mit lebhaftem Glanz, oxydirt sich aber doch etwas schwer und wird nur bei anhaltendem Umrühren während des Glühens zu weifser Tantalsäure (3); es wird durch Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser auch bei längerem Kochen nicht angegriffen, beim Erhitzen mit Flufssäure langsam und nur unvollständig gelöst, nach dem Uebergiefsen

(1) Arch. ph. nat. XXXII, 231. — (2) Berl. Acad. Ber. 1856, 385; Ann. Ch. Pharm. C, 242; J. pr. Chem. LXIX, 114; Chem. Centr. 1856, 718; ausführlich Pogg. Ann. XCIX, 65. — (3) 100 Tantal nahmen dabei 12,81 Sauerstoff auf, einem Sauerstoffgehalt der Tantalsäure von 11,36 pC. entsprechend. So nahe dieses Resultat dem von **Berzelius** angenommenen Sauerstoffgehalt der Tantalsäure (11,51 pC.) kommt, giebt es nach **Rose** doch den letzteren, wegen der Unreinheit des angewendeten Tantals, ganz unrichtig.

Tantal und Verbindungen desselben.

mit Flufssäure auf Zusatz von Salpetersäure bei dem Erhitzen aber rasch unter Entwickelung rother Dämpfe aufgelöst. Es löst sich auch in erhitzter concentrirter Schwefelsäure nicht, aber bei längerem Schmelzen mit saurem schwefels. Kali wird es zu Tantalsäure oxydirt. In Chlorgas wird das Tantal bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, aber bei gelindem Erwärmen erglüht es und kann Tantalchlorid abdestillirt werden, während das als Verunreinigung dem Tantal beigemengte saure tantals. Natron, theilweise zu Chlornatrium umgewandelt, zurückbleibt. — Reducirtes Tantal, doch mit sehr viel saurem tantals. Natron verunreinigt, läfst sich auch erhalten durch Ueberleiten von Phosphordämpfen über rothglühendes tantals. Natron und Auswaschen des phosphors. Natrons aus der entstehenden schwarzen Masse. Bei Einwirkung von Ammoniakgas auf Tantalsäure oder Tantalchlorid bei erhöhter Temperatur bilden sich Stickstoffverbindungen des Tantals, welche Rose später beschreiben will. — Das Tantalchlorid, über dessen Darstellung im reinen Zustande Rose schon früher (1) Mittheilungen machte, ist rein gelb, schmilzt bei etwa 221° zu einer gelben Flüssigkeit und sublimirt, schon von 144° an, zu einem krystallinischen Sublimate. Es ergab bei der Analyse etwas schwankende Resultate; als das wahrscheinlichste betrachtet Rose, dafs es 49,25 pC. Tantal und 50,75 Chlor enthält, wonach die Tantalsäure 81,14 pC. Tantal und 18,86 Sauerstoff enthält, welches letztere Resultat wesentlich von der bisher angenommenen Zusammensetzung der Tantalsäure abweicht. Rose bespricht, wie unsicher eine jede Ansicht über die atomistische Zusammensetzung der Tantalverbindungen ist; er selbst hält es jetzt für das Wahrscheinlichste, dafs die Tantalsäure, der Titansäure analog, $= TaO_2$ sei, und setzt das Atomgewicht $Ta = 68,8$. — Tantalbromid wird auf

(1) Jahresber. f. 1853, 352.

Tantal und Verbindungen desselben.

ähnliche Art wie das Tantalchlorid erhalten; es ist gelblich, doch nur wenn es vom überschüssigen Brom, das ihm eine mehr braune Farbe mittheilt, befreit worden, was etwas schwierig ist. Tantaljodid liefs sich nicht in ähnlicher Weise, wie die Chlor- und die Bromverbindung, erhalten, auch nicht durch Zusammenschmelzen von Jod mit metallischem Tantal.

Ueber die *Fluorverbindungen des Tantals* (1) theilt Rose Folgendes mit. Tantalsäurehydrat löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in wässeriger Flufssäure; die Lösung wird weder durch Erhitzen noch durch Zusatz von Schwefelsäure getrübt; wird sie nach dem Zusatz von Schwefelsäure auf ein kleines Volum eingedampft, so trübt sie sich, aber bei noch weiterem Eindampfen löst die concentrirter werdende Schwefelsäure die ausgeschiedene Tantalsäure in der Wärme wieder auf. — Wird die Lösung der Tantalsäure in Flufssäure erhitzt und eingedampft, so verflüchtigt sich Tantalfluorid; aus dem dabei bleibenden Rückstande entweicht beim Glühen ein weifser Rauch von Tantalfluorid und Tantalsäure bleibt zurück. Auch wenn die Lösung der Tantalsäure in Flufssäure nach Zusatz von Schwefelsäure eingedampft und bis zum Verjagen der Schwefelsäure erhitzt wird, tritt die Verflüchtigung einer kleinen Menge Tantalfluorid ein. — Geglühte Tantalsäure löst sich nicht in Flufssäure, und ihr Gewicht bleibt unverändert, wenn man sie mit Flufssäure abdampft, Schwefelsäure zusetzt und den trockenen Rückstand in einer Atmosphäre von kohlens. Ammoniak glüht. Mit Fluorammonium gemengt und geglüht wird aber die geglühte Tantalsäure vollständig verflüchtigt. — Rose fand die schon von Berzelius erkannte Neigung des Tantalfluorids, mit Fluormetallen Verbindungen einzugehen, bestätigt.

(1) Berl. Acad. Ber. 1856, 486; Ann. Ch. Pharm. CI, 170; J. pr. Chem. LXIX, 468; Chem. Centr. 1856, 939; ausführlich Pogg. Ann. XCIX, 481.

Dasselbe verbindet sich mit Fluorkalium in mehreren Verhältnissen, und auch die von Berzelius untersuchte Verbindung betrachtet Rose als ein Gemenge von $TaFl_2 + KFl$ und $2\,TaFl_2 + KFl$. Mit Fluornatrium bildet es eine Verbindung $TaFl_2 + NaFl$.

Tantal und Verbindungen desselben.

Eine dritte Mittheilung Rose's betrifft die *Verbindungen des Tantals mit Schwefel* (1). Er bereitete Schwefeltantal sowohl durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Tantalsäure, als auch durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Tantalchlorid. — Durch Schwefelkohlenstoffdämpfe wird die Tantalsäure vollständiger zu Schwefeltantal erst bei einer Temperatur, welche der Weifsgluth sich nähert. Das Product ist grauschwarz, wird im Agatmörser gerieben metallglänzend und messinggelb, ist ein guter Leiter der Electricität; es wird durch Chlorgas bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, aber beim Erhitzen zu Tantalchlorid und Chlorschwefel umgewandelt, während eine geringe Menge eines schwarzen wolligen Rückstandes unverflüchtigt bleibt, der aus Schwefeltantal von grofser Dichtigkeit besteht. Es enthält weniger Schwefel, als der Verbindung TaS_2 zukommt; wahrscheinlich bilde sich bei der hohen Temperatur, die bei der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Tantalsäure angewendet werden mufs, Ta_2S_3 und dieses nehme bei langsamem Erkalten in einer Atmosphäre von Schwefelkohlenstoffdampf noch etwas Schwefel auf, doch nie so viel, dafs TaS_2 entstände. Bei dem Erhitzen dieses Schwefeltantals in einem Wasserstoffstrome verliert es etwas Schwefel, zeigt aber auch dann noch im Agatmörser gerieben messinggelbe Farbe. Das aus einem bekannten Gewichte Tantalsäure in

(1) Berl. Acad. Ber. 1856, 599; Ann. Ch. Pharm. CII, 54; J. pr. Chem. LXX, 288; Chem. Centr. 1857, 134; ausführlich Pogg. Ann. XCIX, 575.

Tantal und Verbindungen desselben.

der angegebenen Weise dargestellte Schwefeltantal giebt durch Glühen an der Luft oxydirt genau wieder die erstere Menge Tantalsäure. Wird Tantalsäure bei geringerer Glühhitze, in einem Glasrohr, in Schwefelkohlenstoffdampf geglüht, so entsteht Schwefeltantal von geringerer Dichtigkeit, welchem auch noch etwas Tantalsäure beigemengt sein kann, und dessen Dichtigkeit verschieden ist, je nachdem die angewendete Tantalsäure aus Chlorid erhalten oder aus dem Tantalit durch Schmelzen mit saurem schwefels. Kali dargestellt war; bei dieser niedrigeren Temperatur dargestelltes Schwefeltantal zeigt auch noch im Agatmörser gerieben messinggelbe Farbe, verliert aber im Wasserstoffstrome geglüht mehr Schwefel und bleibt dann bei dem Reiben schwarz; es wird auch durch Chlor schon bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen, hinterläfst aber nach Verflüchtigung des Chlorschwefels und des Tantalchlorids oft nicht unbedeutende Mengen Tantalsäure. — Ein reines Schwefeltantal von geringerer Dichtigkeit, als das aus Tantalsäure durch Schwefelkohlenstoff bei Weifsglühhitze entstehende, wird erhalten durch Zersetzung des Tantalchlorids mittelst Schwefelwasserstoffs. Die Einwirkung ist in der Kälte unbedeutend und findet vorzüglich erst bei starkem Glühen einer Mischung von Tatalchloriddampf und Schwefelwasserstoff statt. Das auf diese Art erhaltene Schwefeltantal ist rein schwarz, zeigt aber im Agatmörser gerieben Metallglanz und messinggelbe Farbe, bisweilen bildet es auch messinggelbe krystallinische Krusten; es ist ein guter Leiter der Electricität; es wird von Chlorgas schon bei gewöhnlicher Temperatur stark angegriffen; es ist im Wesentlichen Ta_2S_3. — Bei dem Ueberleiten von Schwefelwasserstoff über glühende Tantalsäure wird nur eine sehr geringe Menge Schwefeltantal gebildet; die Tantalsäure färbt sich dabei grau. Bei dem Ueberleiten von Schwefelkohlenstoffdampf über erhitztes Tantalchlorid findet keine Zersetzung statt.

Niobium. Ilmenium.

R. Hermann (1) hat seine Mittheilungen über Niobium, Ilmenium u. a. weiter fortgesetzt. Wie früher (2) müssen wir auch jetzt darauf verzichten, einen eingehenderen Auszug dieser Mittheilungen zu geben, und auf die Abhandlung selbst verweisen. Bezüglich der Beziehungen zwischen Ilmenium, Pelopium und Niobium und den Säuren derselben (3) glaubt sich Hermann zu den Schlufsfolgerungen berechtigt, was als Pelopsäure bezeichnet worden, sei ein Gemenge von Tantalsäure mit niobs. niobiger Säure Nb_2O_3, NbO_2 (er setzt das Atomgewicht Nb = 52,4); was als Ilmensäure bezeichnet worden, sei niobs. niobige Säure Nb_2O_3, NbO_2; was als ilmenige Säure bezeichnet worden, sei halb-niobs. niobige Säure 2 Nb_2O_3, NbO_2; was als Niobsäure bezeichnet worden, sei niobige Säure Nb_2O_3. Er bespricht ausführlich das Verhalten der Säuren des Niobiums gegen Salzsäure, sowie die Trennung der niobigen Säure von niobs. niobiger Säure, seine Versuche das Atomgewicht des Niobiums zu bestimmen, und die bezüglich des Niobiums und einiger seiner Verbindungen erhaltenen Resultate; endlich theilt er noch die Resultate mit, welche ihm bezüglich der Zusammensetzung einiger in der Natur vorkommender Verbindungen der Säuren des Niobiums die wahrscheinlichsten sind. Er glaubt gefunden zu haben, dafs der Columbit von Bodenmais eine erhebliche Menge (25 pC.) Tantalsäure enthalte; Oesten (4) fand jedoch bei der Wiederholung von Hermann's Versuchen die Angaben des letzteren nicht bestätigt, und auch (5), dafs die von dem Letzteren vorgeschlagene Methode, die Tan-

(1) J. pr. Chem. LXVIII, 65; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 788; Chem. Gaz. 1857, 10. — (2) Jahresber. f. 1855, 371. — (3) Vergl. auch bei Columbit in dem Berichte über Mineralogie. — (4) Pogg. Ann. XCIX, 617; J. pr. Chem. LXX, 120. Hermann (J. pr. Chem. LXX, 397) beharrt dabei, dafs in den Columbitkrystallen von Bodenmais mit höherem spec. Gewicht, wenn auch nicht in denen mit dem niedrigsten spec. Gewicht, Tantalsäure enthalten sei. — (5) Pogg. Ann. C, 340.

talsäure von den Säuren in den Columbiten zu trennen, nicht anwendbar sei.

Wolfram und Verbindungen desselben.

A. Riche hat Untersuchungen über das Wolfram und einige Verbindungen desselben angestellt, welche 1856 nur auszugsweise bekannt wurden (1). Zur Darstellung des reducirten Wolframs (2) leitete er während 2 Stunden reines Wasserstoffgas über in einer Porcellanröhre bis zum starken Glühen erhitzte Wolframsäure; bei niedrigerer Temperatur war die Reduction unvollständig (3). Das reducirte Wolfram bildete kleine krystallinische Körner, welche bei dem Reiben Metallglanz annehmen und Glas mit Leichtigkeit ritzen; es schmilzt auch im heftigsten Essenfeuer nicht, wohl aber wird es durch eine Batterie von 200 Bunsen'schen Elementen zum Schmelzen gebracht, wobei es sich theilweise oxydirt und mit blauer Flamme brennt. In der Luft und in trockenem Sauerstoffgas oxydirt es sich erst bei sehr hoher Temperatur und auch dann nur langsam; in trockenem Chlorgas verbrennt es nicht, und Einwirkung des Chlors auf es findet erst bei etwa 300° statt. Durch Salpetersäure wird es bei mehrtägiger Einwirkung derselben bei 70 bis 80° zu Wolframsäure; Königswasser wirkt etwas rascher auf es ein. Concentrirte Schwefelsäure oder Salzsäure verwandelt es in blaues Oxyd und dann allmälig in Wolframsäure. Gewöhnliches und alkalisches Wasser scheinen auf es nicht einzuwirken; schwefelsäurehaltiges Wasser färbt sich in Berührung mit ihm allmälig blau. Bei 100° wird das Wasser durch das Wolfram noch nicht zersetzt, aber bei Rothglühhitze geht die Zersetzung lebhaft vor sich, unter Aufschwellen des Wolframs und Umwandlung desselben in Oxyd. — Nach 10tägigem Erhitzen des Wolframs mit Jodäthyl in einer

(1) Compt. rend. XLII, 203; Instit. 1856, 63; J. pr. Chem. LXIX, 10; Chem. Centr. 1856, 184; Cimento III, 58; die ausführliche Abhandlung wurde 1857 publicirt (Ann. ch. phys. [3] L, 5). — (2) Vgl. Jahresber. f. 1855, 372. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1850, 302.

Wolfram und Verbindungen desselben.

zugeschmolzenen Röhre auf etwa 240° zeigt sich das Metall kaum angegriffen; in der Flüssigkeit schwimmen kleine perlmutterglänzende Nadeln von Wolframoxyjodid. Jodmethyl wirkt unter denselben Umständen kräftiger ein, und bei der Destillation des Products erhält man aufser unverändertem Jodmethyl eine zähe, erst bei hoher Temperatur siedende Flüssigkeit; wird die letztere mit etwas erwärmtem Aether-Alkohol geschüttelt, so scheidet sich eine ölige Substanz aus, und in der ätherischen Lösung ist eine in farblosen Tafeln krystallisirende, bei etwa 110° schmelzende Verbindung $W(C_2H_3)_3, J$ enthalten, die mit frisch gefälltem Silberoxyd geschüttelt zu einem weifsen Pulver $W(C_2H_3)_3, O$ wird; letzteres Oxyd bildet mit Säuren unkrystallisirbare, nach dem Concentriren der Lösungen als zähe Flüssigkeiten zurückbleibende Salze, aus welchen es durch Alkalien wieder gefällt wird. — Aus den Gewichten des Wassers und des rückständigen Wolframs, welche bei der Reduction von Wolframsäure durch Wasserstoff erhalten wurden, schliefst Riche, das Atomgewicht des Wolframs sei = 87 zu setzen. Die rothe Verbindung, welche durch Einwirkung von trockenem Chlor auf ein rothglühendes Gemenge von 1 Theil Wolframsäure und 3 Th. Kohle und nochmaliges Destilliren des Products in einem Strom von Wasserstoffgas erhalten wird, ist nach Riche WCl_2O (1); sie wird durch Wasser rasch zu Wolframsäure und Chlorwasserstoff zersetzt. Reines Chlorwolfram WCl_3 wird nach ihm erhalten durch die Einwirkung von trockenem Chlor auf Wolfram in einer glühenden Porcellanröhre, durch welche man vorher zur Verjagung von Luft und Feuchtigkeit trockenes Wasserstoffgas geleitet hat; es sublimirt zu langen stahlgrauen Nadeln, welche bei 218° zu einer schwarzen Flüssigkeit schmelzen, die zu einer grauen, dem Jod ähnlichen Masse erstarrt; durch Wasser wird es augenblicklich zersetzt. Chlorwolfram WCl_2 erhalte man

(1) Vgl. Jahresber. f. 1851, 346.

in kleiner Menge, wenn man die Verbindung WCl_3 in einer Glasröhre durch Wasserstoff reducire und die Einwirkung des letzteren unterbreche, wenn sich kein Chlorwasserstoff mehr entwickele; es bleibe eine schwärzlich-braune Masse von der angegebenen Zusammensetzung, die aber nur schwierig rein erhalten werde, da bei allzu starkem Erhitzen die Verbindung WCl_3 verflüchtigt und ein Theil zu Metall reducirt werde (1). — Schwefelwolfram WS_2 werde erhalten durch Erhitzen gleicher Theile zweifach-wolframs. Kali's und Schwefel in einem irdenen Tiegel, bis die Masse ruhig fliefst, Auswaschen des wolframs. Kali's aus dem Product mittelst Wasser und Trocknen des ungelöst Bleibenden, welches eine aus kleinen Nadeln bestehende Masse von der Zusammensetzung WS_2 sei, die durch Rothglühen an der Luft oder durch Salpetersäure bei 50° oxydirt werde.

Molybdän. Molybdänsäure.

Nach Wöhler (2) läfst sich die Molybdänsäure aus dem natürlich vorkommenden Schwefelmolybdän gleich in glänzenden Krystallen sublimirt und rein in der Art erhalten, dafs man den Molybdänglanz in ganzen Stückchen in einem Glasrohr mit Hülfe eines Aspirators in einem Strom von atmosphärischer Luft so lange erhitzt, bis der letzte Rest von Schwefelmolybdän oxydirt ist.

Das molybdäns. Ammoniak NH_4O, MoO_3 krystallisirt nach Keferstein (3) monoklinometrisch, mit den vorherrschenden Flächen $\infty P 2 . (\infty P \infty) . - P . 0 P.$, dem Verhältnifs der Orthodiagonale zur Klinodiagonale zur Hauptaxe = 1,7384 : 1 : 0,8116, dem Winkel der beiden letzteren Axen = 64°24′, den Neigungen $\infty P 2 : \infty P 2$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 151°28′, $- P : - P$ daselbst = 133°22′, $0 P : \infty P$ = 114°43′; die Krystalle sind sehr vollkommen spaltbar parallel $(\infty P \infty)$, unvollkommen nach $0 P$ und $\infty P \infty$.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1855, 372. — (2) Ann. Ch. Pharm. C, 376. — (3) In der S. 19 angef. Abhandl.

Molybdänsäure.

In dem gelben Niederschlag, welchen molybdäns. Ammoniak mit phosphors. Salzen hervorbringt (1), fand Seligsohn (2) nach dem Trocknen bei 100° 90,74 pC. Molybdänsäure, 3,14 Phosphorsäure und 3,57 Ammoniumoxyd; er stellt dafür die Formel $2 (3 NH_4O, PO_5) + 15 (HO, 4 MoO_3)$ auf. Dieser gelbe Niederschlag löst sich in einer verdünnten Lösung von essigs. Natron; bei dem Eindampfen der Lösung (wobei Essigsäure mit wenig Ammoniak entweicht) bis zu einem gewissen Concentrationsgrade gesteht dieselbe plötzlich zu einem krystallinischen Magma; diese neue Verbindung bildet mikroscopische Nadeln, ist unlöslich in Alkohol, löslich in kochendem Wasser, welchem sie saure Reaction mittheilt, und giebt mit Säuren übergossen wieder jenen gelben Niederschlag; sie schmilzt beim Glühen und erstarrt krystallinisch mit gelber Farbe; die Zusammensetzung der bei 100° getrockneten Verbindung drückt Seligsohn aus durch die Formel $2 (3 NH_4O, PO_5) + 15 (NaO, 4 MoO_3) + 18 HO$. Wird jener gelbe Niederschlag mit einem Ueberschufs von essigs. Kali digerirt und die entstandene Lösung weiter eingedampft, so scheidet sich unter starker Entwickelung von Essigsäure ein sich der eben erwähnten Natronverbindung ähnlich verhaltendes weifses Pulver ab, welches bei 100° getrocknet eine der Formel $2 (3 NH_4O, PO_5) + 15 (KO, 4 MoO_3) + 12 HO$ entsprechende Zusammensetzung ergab. Bei Behandlung jenes gelben Niederschlags mit überschüssigem wässerigem essigs. Baryt scheidet sich bei längerem Kochen, unter Entweichen von Essigsäure, ein weifses Pulver ab, bei 100° getrocknet $(3 NH_4O, PO_5) + 30 (BaO, MoO_3)$, und für eine ebenso unter Anwendung von essigs. Bleioxyd dargestellte Bleioxydverbindung nimmt Seligsohn eine entsprechende Formel an. In dem aus einer kochenden ammoniakalischen Lösung von arsens. Natron und über-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 412; f. 1851, 349; f. 1855, 374. — (2) J. pr. Chem. LXVII, 470; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 722.

schüssiger Molybdänsäure durch Salpetersäure gefällten gelben Niederschlag (1) fand Seligsohn nach dem Trocknen bei 100° 6,31 pC. Arsensäure und 4,26 Ammoniumoxyd; er giebt dafür, doch als zweifelhaft, die Formel $(3\ NH_4O, AsO_5) + 6\ (HO, 4\ MoO_3)$. — Der bei Zusatz von salzs. Aethylamin zu einer sauren Lösung von Phosphorsäure und Molybdänsäure entstehende Niederschlag ist etwas heller gelb, als der mit Ammoniak entstehende; er ergab bei 100° getrocknet eine der Formel $2(3[C_4H_7N, HO], PO_5) + 15\ (HO, 4\ MoO_3) + 9\ HO$ entsprechende Zusammensetzung. Auch salzs. Triäthylamin bringt unter diesen Umständen einen Niederschlag hervor, welcher bei 100° getrocknet 78,9 bis 79,0 pC. Molybdänsäure und 2,8 bis 3,1 Phosphorsäure ergab.

Chrom. Chromverbindungen.

Nach Chancel (2) können Chromoxyd und Zinkoxyd nicht in Lösung in Kali zusammen existiren. Bei der Mischung der Lösungen beider Oxyde in Kali fällt das überschüssig vorhandene Oxyd das andere vollständig aus; der entstehende grüne Niederschlag ist ZnO, Cr_2O_3. Eine entsprechende Fällung erfolgt bei der Mischung der Lösungen von Chromoxyd und Bleioxyd in Kali; es entsteht ein grüner Niederschlag von der Zusammensetzung PbO, Cr_2O_3. — Wird Chromoxyd in Kalilauge gelöst oder vertheilt und braunes Bleihyperoxyd zugesetzt, so geht bei gelindem Erwärmen alles Chrom als chroms. Bleioxyd in Lösung, und letzteres läfst sich aus der vom überschüssigen Bleihyperoxyd abfiltrirten gelben Flüssigkeit durch Uebersättigen derselben mit Essigsäure niederschlagen.

Das *Chromchlorid* geht nach H. Sainte-Claire Deville (3) mit Chloralkalimetallen Verbindungen ein; die aus dem violetten unlöslichen Chromchlorid und Chlornatrium

(1) Vgl. Jahresber. f. 1851, 630; f. 1853, 665. — (2) Compt. rend. XLIII, 927; Instit. 1856, 405; Ann. Ch. Pharm. C, 376; Dingl. pol. J. CXLII, 396; Chem. Centr. 1857, 149; J. pr. Chem. LXX, 378. — (3) In der S. 301 angef. Abhandl.

entstehende Verbindung ist grün und in Wasser löslich. — *Chromfluorid* Cr_2Fl_3 wird nach Deville (1) erhalten, indem man trockenes (doch nicht geglühtes) Chromoxyd mit überschüssiger flüssiger Fluorwasserstoffsäure behandelt und die getrocknete Masse in einem Platintiegel sehr stark erhitzt. Es ist dunkelgrün, schmilzt bei hoher Temperatur und ist selbst bei der Schmelzhitze des Stahls nur sehr wenig flüchtig; Deville erhielt es indefs bei Anwendung der höchsten durch eine Gebläse-Lampe hervorzubringenden Temperatur auch sublimirt, in glänzenden Regulär-Octaëdern.

Vanadium.

Patera hat Versuche ausgeführt, das in den Joachimsthaler Uranerzen enthaltene Vanadium als Nebenproduct bei der Verarbeitung dieser Erze auf Urangelb zu gewinnen. Nach einer Mittheilung C. v. Hauer's (2) wurde zuerst der Weg versucht, das Uranpecherz (bei gröfserem Gehalte desselben an Arsen- und Schwefelverbindungen nach vorgängigem Rösten für sich) mit Soda und etwas Salpeter zu rösten und das geröstete Erz mit heifsem Wasser auszulaugen, wo das Uran als Uranoxyd-Natron oder mit Kalk (bei Kalkgehalt des Erzes) verbunden in dem auf Urangelb zu verarbeitenden Rückstande bleibt, und vanadins., molybdäns. und arsens. Alkali in die Lösung gehen, aus welcher nach Abscheidung der Arsensäure als arsens. Magnesia-Ammoniak das Vanadium leicht als vanadins. Ammoniak gewonnen werden kann. Nach einer späteren Mittheilung Patera's (3) läfst sich das Vanadium aus dieser Lösung leichter in der Art gewinnen, dafs man sie mit Salzsäure ansäuert, mit Galläpfelaufgufs versetzt und nun vorsichtig mit Soda neutralisirt, wo ein dunkelblauer voluminöser Niederschlag von gerbs. Vanadinoxyd gefällt wird, welchem auch gerbs. Natron und Molybdän-, Arsen-, Uran- und

(1) In der S. 301 angef. Abhandl.; auch Ann. ch. phys. [3] XLIX, 85. — (2) Wien. Acad. Ber. XX, 37; J. pr. Chem. LXIX, 118. — (3) Am S. 380 angef. Ort.

Kieselerdeverbindungen beigemengt sind; der Niederschlag schwindet bei dem Trocknen und wird schwarz; bei dem Glühen verbrennt die Gerbsäure und entweicht etwas Arsen und Molybdän, und ein unreines vanadins. Natron, welchem auch wohl vanadinigs. Salz beigemischt ist, bleibt zurück und dient als Material zur Darstellung von Vanadinverbindungen.

Vanadins. Salze.

C. v. Hauer (1) hat, von dem durch Patera bereiteten einfach-vanadins. Ammoniak ausgehend, einige saure vanadins. Salze dargestellt und untersucht. Bei allmäligem Zusatz von Essigsäure zu der wässerigen Lösung des einfach-vanadins. Ammoniaks, nach der von Berzelius zur Darstellung des zweifach-sauren Salzes gegebenen Vorschrift, beobachtete er die rothe Färbung der Flüssigkeit, nie aber die Ausscheidung eines Niederschlags; aus der vor Zutritt des Staubs (welcher reducirend wirkt) geschützten concentrirten Lösung scheidet sich nach dem Erkalten das zweifach-vanadins. Ammoniak in rothgelben undeutlichen kleinen Krystallen aus (deutlichere Krystalle erhält man bei freiwilligem Verdunsten der Lösung), welche luftbeständig sind und die Zusammensetzung $NH_4O, 2\ VO_3 + 4\ HO$ haben. Zweifach-vanadins. Natron wurde in derselben Weise aus der mit Essigsäure versetzten Lösung des einfach-vanadins. Natrons erhalten (die Essigsäure ist nach und nach zuzusetzen und ein zu grofser Ueberschufs derselben zu vermeiden, da sich sonst bei dem Eindampfen der Lösung viel Vanadinsäure an den Wandungen des Gefäfses in Form von dunkelrothen Krusten ansetzt); bei dem Erkalten der concentrirten Lösung krystallisirt es in grofsen glänzenden hochrothen Tafeln, die durch Lösen in kaltem Wasser (bei Einwirkung von heifsem Wasser bleibt etwas übersaures Salz ungelöst), Eindampfen der Lösung und Krystallisirenlassen reiner erhalten werden;

(1) Wien. Acad. Ber. XXI, 333; J. pr. Chem. LXIX, 385; Chem. Centr. 1856, 929.

die Krystalle, NaO, 2 VO_3 + 9 HO, verwittern an trockener Luft oberflächlich unter gelber Färbung, sie sind in starkem Alkohol fast unlöslich; das bei mäfsiger Hitze entwässerte Salz ist rostbraun und löst sich selbst in heifsem Wasser nur wenig (leicht indefs auf Zusatz einer Säure), es schmilzt bei beginnendem Glühen und erstarrt beim Erkalten zu einer schwarzrothen, nicht krystallinischen, firnifsartigen glänzenden Masse. 1 Th. des krystallisirten Salzes färbt 214000 Th. Wasser noch deutlich gelb. Eine der Zusammensetzung des zweifach-vanadins. Natrons entsprechende Kaliverbindung erhielt Hauer nicht; nach dem von Berzelius als dem besten bezeichneten Darstellungsverfahren — der fast kochenden Lösung des einfach-vanadins. Kali's allmälig kleine Mengen concentrirter Essigsäure zuzusetzen, die concentrirte Flüssigkeit durch Alkohol zu fällen und die Lösung des Niederschlags in kochendem Wasser zum Krystallisiren zu bringen — erhielt Hauer Salze von sehr verschiedenem Wassergehalt. Wird zu einer verdünnten und erwärmten Lösung dieses Kalisalzes etwas Chlorbaryum tropfenweise zugefügt (ein etwa entstehender Niederschlag ist durch etwas Essigsäure wieder in Lösung zu bringen) und die Flüssigkeit dem freiwilligen Verdunsten überlassen, so bilden sich glänzende rothgelbe Krystalle, die aber nicht zweifach-vanadins. Baryt sind, sondern nach wiederholter Darstellung die Zusammensetzung 3 BaO, 5 VO_3 + 19 HO = (BaO, VO_3 + HO) + 2 (BaO, 2 VO_3 + 9 HO) ergaben; die Krystalle lösen sich nur wenig und äufserst langsam in kaltem Wasser, sie werden durch siedendes Wasser (welches ihnen vorzugsweise einfach-vanadins. Baryt entziehe) theilweise zersetzt; sie geben ein gelbes Pulver; sie werden bei dem Erhitzen ziegelroth und dann rostbraun, und schmelzen bei beginnender Glühhitze zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, die zu einer dunkelrothen, nicht krystallinischen, glänzenden Masse erstarrt. Aus einer heifs mit Chlorstrontium versetzten concentrirten Lösung von zweifach-vanadins. Natron setzen sich nach dem Erkalten

rothe Krystalle $SrO, 2 VO_3 + 9 HO$ ab, die sich an der Luft nicht verändern und bei dem Erhitzen sich wie das beschriebene Barytsalz verhalten; es existirt noch eine Strontianverbindung mit gröfserem Wassergehalt.

Uran. Patera (1) hat Mittheilungen darüber gemacht, das Urangelb (Uranoxyd-Natron (2)) aus den Joachimsthaler Erzen freier von Arsen zu erhalten und dabei auch das in diesen Erzen enthaltene Vanadin als Nebenproduct zu gewinnen (vgl. S. 377).

Nach Peligot (3) läfst sich metallisches Uran erhalten, wenn man Natrium in einem glasirten Porcellantiegel mit trockenem Chlorkalium überdeckt und darüber (um die Einwirkung zu mäfsigen) mit Chlorkalium gemengtes Uranchlorür bringt, den Porcellantiegel in einem mit Kohlenpulver ausgeschlagenen und verschlossenen irdenen Tiegel erhitzt, bis die Einwirkung (an dem Geräusch wahrnehmbar) eintritt, und dann den Tiegel sogleich in einem Gebläseofen 15 bis 20 Minuten lang zum Hellrothglühen erhitzt; in dem erkalteten Tiegel findet sich eine Schlacke, welche Kügelchen von Uran enthält. Dieses ist etwas hämmerbar, hart, aber ritzbar durch Stahl; seine Farbe ist der des Nickels oder Eisens ähnlich, an der Luft läuft es bald gelblich an; bei Rothglühhitze oxydirt es sich unter lebhafterem Erglühen und überzieht es sich mit schwarzem Oxyd; sein spec. Gew. ist = 18,4.

An den monoklinometrischen Krystallen des *kohlens. Uranoxyd-Ammoniaks* beobachtete Keferstein (4) die Combination $\infty P . (\infty P \infty) . + P\infty . - P\infty . (P\infty)$.

(1) Aus d. österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1856, Nr. 31 in Dingl. pol. J. CXLI, 372; Chem. Centr. 1856, 843. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1853, 740. — (3) Compt. rend. XLII, 73; Instit. 1856, 29; J. pharm. [3] XXIX, 203; Ann. Ch. Pharm. XCVII, 256; Pogg. Ann. XCVII, 630; J. pr. Chem. LXVIII, 184; Chem. Centr. 1856, 223. — (4) In der S. 19 angef. Abhandl. De la Provostaye's frühere Messungen vgl. Ann. ch. phys. [3] V, 49; Rammelsberg's krystallograph. Chemie 263.

+ (2 P 2); er bestimmte das Verhältnifs der Orthodiagonale zur Klinodiagonale zur Hauptaxe = 1,0380 : 1 : 0,8762, den Winkel der letzteren Axen = 80° 41′, die Neigungen ∞ P : ∞ P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 92° 53′, (P ∞) : (P ∞) daselbst = 99°58′, + P ∞ : — P ∞ = 96° 7′; die Krystalle sind spaltbar parallel 0 P.

Mangan. Manganoxydulsalze.

Bekanntlich bildet (wie Mitscherlich fand) das Manganoxydul, wie andere Oxyde der Metalle der s. g. Magnesiumgruppe, monoklinometrische Doppelsalze von der Formel MnO, SO_3 + Alk, SO_3 + 6 HO, wo Alk = KO oder = NH_4O ist. Marignac (1) erhielt indefs aus einer Lösung äquivalenter Mengen von schwefels. Manganoxydul und schwefels. Kali dieses Doppelsalz mit 6 HO weder durch Verdunsten im leeren Raum bei 10 bis 12°, noch bei dem Abkühlen der bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung auf 0°, sondern unter diesen Umständen ein Salz MnO, SO_3 + KO, SO_3 + 4 HO; letzteres bildet monoklinometrische Krystalle mit den vorherrschenden Flächen ∞ P . ∞ P ∞ . 0 P . + 2 P ∞ . — 2 P ∞ . + P (durch das Vorherrschen von ∞ P ∞ ist der Habitus der Krystalle rectangulär-tafelförmig); es ist ∞ P : ∞ P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 77°36′, + P : + P daselbst = 100°42′, 0 P : ∞ P = 93° 7′, ∞ P ∞ : + 2 P ∞ = 147°33′, ∞ P ∞ : — 2 P ∞ = 150° 13′, 0 P : ∞ P ∞ = 94° 59′; unvollkommene Spaltbarkeit findet statt parallel 0 P; Zwillingsbildung ist sehr häufig, mit der Zusammensetzungsfläche ∞ P ∞. — Aus einer Lösung äquivalenter Mengen schwefels. Manganoxyduls und schwefels. Kali's krystallisirt bei 40 bis 50° MnO, SO_3 + KO, SO_3 + 2 HO in blafsrothen luftbeständigen triklinometrischen Krystallen, bezüglich deren näherer Beschreibung wir auf die Abhandlung verweisen.

Für das Doppelsalz von schwefels. Manganoxydul und schwefels. Natron, welches bei dem freiwilligen Verdunsten

(1) In der S. 19 angef. Abhandl.

der Lösung dieser Salze sich manchmal ausscheidet, fand Marignac die Zusammensetzung MnO, SO_3 + NaO, SO_3 + 4 HO (1). Die hell-rosenrothen Krystalle sind monoklinometrisch; sie zeigen die Flächen $0 P . \infty P . \infty P 2 . + P \infty . - \frac{1}{2} P$; es ist $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 73°48′, $\infty P 2 : \infty P 2$ daselbst = 112°41′, $- \frac{1}{2} P : - \frac{1}{2} P$ daselbst = 137°15′, $0 P : \infty P$ = 96°30′, $0 P : + P \infty$ = 130°20′. Das aus einer Lösung jener Salze bei 40 bis 50° auskrystallisirende Doppelsalz MnO, SO_3 + NaO, SO_3 + 2 HO bildet, wie es scheint, triklinometrische Combinationen, bezüglich deren genauerer Beschreibung wir auf die Abhandlung verweisen müssen.

Schwefels. Manganoxyd.

Carius (2) hat das schwefels. Manganoxyd untersucht, über welche Verbindung bisher nur ungenügende Angaben vorlagen. Wird fein zertheiltes Manganhyperoxyd (z. B. das durch Einleiten von Chlorgas zu reinem kohlens. Manganoxydul, das in wässerigem kohlens. Natron aufgeschlämmt ist, dargestellte und vollständig getrocknete) mit concentrirter reiner Schwefelsäure auf das Feinste zerrieben und von letzterer so viel hinzugefügt, dafs ein dünner Brei entsteht, dann die schwarze Masse im Oelbald allmälig erwärmt, so hört die eingetretene Sauerstoffentwickelung, sobald die Temperatur auf 110° gestiegen ist, plötzlich auf, die bisher dünnflüssigere Masse wird zu einem dicken Brei und nimmt eine grauviolette Farbe an, welche bei weiterem Erwärmen auf 115 bis 118° dunkler und bei 138° tief-dunkelgrün wird, während die Masse wieder dünnflüssige Beschaffenheit annimmt. Zur Isolirung der hier gebildeten grünen Verbindung fand Carius es am besten, die Masse noch heifs auf eine erwärmte Bimssteinplatte zur Einsaugung der Schwefelsäure zu bringen, sie dann in der Wärme mit viel concen-

(1) Geiger hatte darin 5 HO angenommen, L. Gmelin 6 HO vermuthet; vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., II, 666. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCVIII, 53; im Ausz. J. pr. Chem. LXVIII, 377; Chem. Centr. 1856, 465; Arch. ph. nat. XXXII, 235.

Schwefels. Manganoxyd.

trirter Salpetersäure (welche, wenn stark concentrirt und frei von salpetriger Säure, die grüne Verbindung nicht zersetzt) anzureiben, die Säure wieder auf einer Bimssteinplatte aufsaugen zu lassen, diese Behandlung mit Salpetersäure 6- bis 8mal zu wiederholen, und dann die Verbindung bis zur Austreibung aller Salpetersäure auf 130° zu erwärmen; zur Verhütung der Absorption von Feuchtigkeit mufs man die Operationen beschleunigen und die rückständige Verbindung rasch in trockene Gefäfse einfüllen. Es wurde so ein tief-dunkelgrünes, selbst unter dem Mikroscop Nichts Krystallinisches zeigendes Pulver erhalten, welches die Zusammensetzung Mn_2O_3, 3 SO_3 ergab. Dieses Salz wird mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt erst bei dem Sieden derselben allmälig unter Sauerstoffentwickelung zu schwefels. Manganoxydul zersetzt; für sich kann es ohne Zersetzung bis zu 160° erhitzt werden, aber bei höherer Temperatur wird es zu schwefels. Manganoxydul. Es ist fast unlöslich in concentrirter Schwefelsäure, die es nur blafsviolett färbt, unlöslich in concentrirter Salpetersäure, welche es bei mittlerer oder wenig erhöhter Temperatur nicht verändert (bei 100° wird das Salz durch concentrirte Salpetersäure braun gefärbt, aber nach dem Verdampfen der Salpetersäure nimmt es wieder die grüne Farbe an); in concentrirter Salzsäure löst es sich wie reines Manganoxyd mit brauner Farbe und erst bei dem Erwärmen wird Chlor entwickelt. Gegen organische Substanzen verhält sich das Salz wie ein Gemische von Manganoxyd und Schwefelsäure; wird es mit organischen Stoffen rasch erwärmt, so kann Erglühen und Umherschleudern der Masse eintreten. Es zieht mit Begierde Feuchtigkeit aus der Luft an; kleine Mengen zerfliefsen bald zu einer violetten, klaren und zähen Lösung, die dann sofort trübe und braun von ausgeschiedenem Manganoxydhydrat wird; gröfsere Mengen werden zunächst zu einer schwarzen krümlichen Masse und dann ebenfalls braun. Durch Mengen des grünen Salzes mit sehr viel Schwefelsäurehydrat und wenig Wasser wird es zu einem

rothbraunen Pulver, einem basischen Salze, ohne dafs selbst bei dem Erwärmen völlige Zersetzung oder Lösung des Salzes einträte. Bei dem Zusammenbringen des grünen Salzes mit Wasser wird es unter Ausscheidung von Manganoxydhydrat zersetzt; verdünnte Säuren wirken eben so ein. — Carius empfiehlt zur Darstellung von reinem Manganoxydhydrat, durch Erwärmung von fein zertheiltem Manganhyperoxyd mit völlig concentrirter Schwefelsäure diese grüne Verbindung darzustellen, und das Gemenge von ihr mit Schwefelsäure mit viel Wasser zu behandeln und auszuwaschen; der bei 100° getrocknete Rückstand ist Mn_2O_3, HO. Dieses Manganoxydhydrat giebt mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt etwas über 100° wieder, ohne dafs sich Sauerstoff entwickelte, das grüne schwefels. Salz. Völlig oxydulfreies Manganoxyd wird durch verdünnte Schwefelsäure weder in der Kälte noch bei gelindem Erwärmen gelöst, aber oxydulhaltiges löst sich (1 Th. Oxyd bei Gegenwart von 2 Th. Oxydul vollständig) schon in der Kälte mit violettrother Färbung auf.

Mangansäure und Uebermangansäure.

P. Thenard (1) giebt von einer Untersuchung über die Oxyde und Säuren des Mangans, deren Einzelnheiten noch nicht veröffentlicht sind, Folgendes als die hauptsächlichsten Resultate an. Die Umwandlung der in Lösung befindlichen mangans. Salze zu übermangans. Salzen beruhe häufig auf der Anwesenheit von Manganhyperoxyd, welches durch viele und verschiedenartige Einflüsse in der Lösung selbst in geringer Menge gebildet werden könne; wie das Manganhyperoxyd, doch in schwächerem Grade, wirken auch andere an Sauerstoff sehr reiche pulverförmige Körper, und selbst das Sonnenlicht. Die Umwandlung des übermangans. Kali's zu mangans. Salz, bei Anwesenheit von Kali, könne vor sich gehen unter dem Einflusse organischer

(1) Compt. rend. XLII, 382; Instit. 1856, 88; Arch. ph. nat. XXXI, 351; J. pr. Chem. LXIX, 58; Chem. Centr. 1856, 289.

Mangansäure und Uebermangansäure.

Substanzen, die gewöhnlich in der Kalilauge enthalten seien und reducirend wirken, oder durch Erwärmung concentrirter Lösungen über 130°, unter Entwickelung von 1 Aeq. Sauerstoff, oder unter dem Einflufs von Manganhyperoxyd, welches bald reducirend wirke indem es zu mangans. Salz werde, bald katalytisch wirke und die Entwickelung von Sauerstoff bedinge, oder endlich unter dem Einflufs der Gegenwart anderer sauerstoffreicher Körper, die als Contactsubstanzen wirken. Durch längeres Erhitzen von übermangans. Kali auf 240° werde es zu freiem Sauerstoff und einem aus mangans. Kali und Manganhyperoxyd bestehenden Rückstande zerlegt ($KO, Mn_2O_7 = KO, MnO_3 + MnO_2 + 2 O$), welcher in der Kälte mit Wasser befeuchtet Sauerstoff entwickele. Das Manganhyperoxyd besitze ein sehr starkes Absorptionsvermögen, jedoch nur gegen sehr electronegative Körper. Die wasserfreie Uebermangansäure beschreibt Thenard als einen dunkel-olivengrünen, gewissen Chlorverbindungen oder dem Ozon ähnlich riechenden, wenig beständigen Körper, welcher bei 30 bis 40° unter Freiwerden von Sauerstoff und Entstehung von Manganhyperoxyd detonirt, und schon in der Kälte durch Silberoxyd, Quecksilberoxyd und namentlich Manganhyperoxyd zersetzt wird. Er warnt noch vor der Gefahr, welche die Darstellung der freien Uebermangansäure begleite.

Arsen. Arsensäure.

E. Kopp (1) machte Mittheilungen über die Arsensäure, die er im Grofsen, um sie an der Stelle der Weinsäure in der Kattundruckerei anzuwenden, darstellte. Als 300 Kilogrm. Salpetersäure von 1,35 spec. Gew. allmälig zu 400 Kilogrm. gepulverter arseniger Säure gebracht wurden, trat alsbald Einwirkung ein; es fand Temperaturerhöhung statt und lebhafte Entwickelung salpetriger Dämpfe. (Indem letztere zusammen mit atmosphärischer Luft über

(1) Compt. rend. XLII, 1060; Instit. 1856, 209; Ann. ch. phys. [3] XLVIII, 106; Dingl. pol. J. CXLI, 60; J. pr. Chem. LXIX, 270; Chem. Centr. 1856, 614.

Arsensäure.

Coaksstücke, die mit Wasser oder verdünnter Salpetersäure benetzt gehalten wurden, geleitet wurden, liefsen sich $\frac{2}{3}$ bis $\frac{3}{4}$ der angewendeten Salpetersäure wieder gewinnen.) Nach 24 bis 36 Stunden wurde die jetzt ganz klare, die Consistenz von concentrirter Schwefelsäure zeigende Arsensäurelösung abgezogen; die darin (da ein Ueberschufs von arseniger Säure angewendet worden war) noch enthaltene arsenige Säure liefs sich durch Zusatz von $\frac{1}{1000}$ bis $\frac{1}{1500}$ concentrirter Salpetersäure zu der noch warmen Flüssigkeit leicht vollständig oxydiren. Die so erhaltene Arsensäurelösung wird bei ruhigem Stehen, wenn die Temperatur der Umgebung 15° nicht übersteigt, häufig, namentlich bei dem Umrühren, in Folge der Bildung farbloser Krystalle zu einer halbflüssigen Masse. Diese Krystalle, $AsO_5 + 4\,HO$, sind bald prismatisch, bald rhombische Tafeln, sehr zerfliefslich, in Wasser unter beträchtlicher Temperaturerniedrigung löslich. Bei 100° schmelzen sie, Wasser entweicht und eine weifse Masse, die aus kleinen Nadeln $AsO_5 + 3\,HO$ besteht, scheidet sich ab. Letztere Verbindung, die sich auch noch leicht in Wasser löst, aber ohne erhebliche Wärmewirkung hervorzubringen, erhält man auch bei dem Arbeiten im Kleinen leicht durch längeres Eindampfen einer Arsensäurelösung auf dem Wasserbad; wenn man nach dem Erkalten die Mutterlauge von der krystallinischen Masse abgiefst, gleiche Volume Mutterlauge und krystallinische Masse nimmt, letztere in etwas weniger als dem halben Volum Wasser löst und diese Lösung der Mutterlauge zusetzt, so schiefsen nach einiger Zeit die Krystalle $AsO_5 + 4\,HO$ an, deren Darstellung auf andere Weise etwas schwierig ist. Dampft man eine Arsensäurelösung bei 140 bis 180° ein, so bilden sich andere, harte und glänzende Krystalle $AsO_5 + 2\,HO$ (die Mutterlauge von diesen Krystallen hat bei 16° 2,365, bei 100° 2,277 spec. Gew.), welche auch noch in Wasser leicht löslich sind, dabei aber starke Temperaturerhöhung bewirken. Wird eine sehr concentrirte Lösung nach längerem Erwärmen auf 200° auf

Arsensäure.

206° erhitzt, so wird sie plötzlich, unter sehr vermehrter Entwickelung von Wasserdampf, teigig und zu einer weifsen perlmutterglänzenden Masse $AsO_5 + HO$, welche sich in kaltem Wasser nur langsam, in warmem ziemlich leicht und unter beträchtlicher Wärmeentwickelung auflöst. Jede dieser verschiedenen Arten krystallisirter Arsensäure giebt in Wasser gelöst die gewöhnliche dreibasische Arsensäure; bis nahe zum Glühen erhitzt giebt jede derselben wasserfreie Arsensäure, welche auf Lackmus nicht mehr einwirkt, in Wasser, wässerigem Ammoniak u. a. unlöslich ist, an feuchter Luft tagelang ohne selbst feucht zu werden liegen kann, mit der Zeit aber doch zu gewöhnlicher Arsensäure zerfliefst. Bei langsamerem Erhitzen der wasserfreien Arsensäure zum Rothglühen zersetzt sie sich ohne zu schmelzen zu Sauerstoff und sublimirender arseniger Säure, bei raschem Erhitzen einer gröfseren Menge zu Kirschrothglühhitze kommt ein kleiner Theil zum Schmelzen und bildet dann eine gelblichweifse Masse; das Schmelzen der Arsensäure wird durch die Gegenwart einer geringen Menge Alkali sehr begünstigt. Die wasserhaltige Arsensäure brachte auf der Haut Blasen und Geschwüre hervor, die indessen gut heilten; bei öfterer Einwirkung verdünnter Arsensäurelösung auf die Hände trat erst nach längerer Zeit Schmerz unter den Nägeln und Anschwellung der Hände und Arme ein; Harn und Fäces waren dann arsenhaltig, ohne dafs indessen das Gesammtbefinden wesentlich benachtheiligt erschien.

Antimon.

Nach Versuchen von K. Schneider (1) ist das Atomgewicht des Antimons beträchtlich niedriger, als es bisher angenommen worden war. Die Versuche wurden mit

(1) Pogg. Ann. XCVIII, 293; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1856, 148; Ann. Ch. Pharm. C, 120; J. pr. Chem. LXVIII, 115; Chem. Centr. 1856, 564; Ann. ch. phys. [3] XLVIII, 115; vorläufige Anzeige Pogg. Ann. XCVII, 483.

Antimon. einem sehr reinen, von Beimengungen nur geringe Mengen Quarz enthaltenden Antimonglanz von Arnsberg angestellt, welcher durch Ueberleiten von Wasserstoff bei einer Temperatur (beginnender Schmelzhitze des Antimons) reducirt wurde, bei welcher kaum bemerkbare Mengen von Schwefelantimon verflüchtigt werden; letztere wurden in vorgeschlagenem Wasser und wässerigem Ammoniak aufgefangen und das darin enthaltene Antimon in Rechnung gebracht; auch die geringe Menge Schwefel wurde bestimmt, welche das reducirte Antimon selbst bei längerem Erhitzen in Wasserstoffgas hartnäckig zurückhält, sowie die Menge des beigemengten Quarzes. (Bei der Reduction des Schwefelantimons durch Wasserstoff wird kein Antimon als Antimonwasserstoff verflüchtigt.) In 8 Versuchen wurden im reinen Antimonglanz SbS_3, nach Berücksichtigung aller Correctionen, 71,441 bis 71,519 pC. Antimon und 28,559 bis 28,481 Schwefel, im Mittel 71,480 Antimon und 28,520 Schwefel gefunden, wonach sich das Atomgewicht des Antimons zu 120,3 berechnet. Schneider macht noch aufmerksam darauf, dafs dieses Resultat auch mit den Ergebnissen früherer Analysen des Rothgültigerzes und der Chlorverbindungen des Antimons durch H. Rose in Einklang steht, und dafs nach dem neuen Atomgewichte des Antimons berechnet Heffter's (1) Analysen antimons. Salze — in welchen dieser, das alte Atomgewicht des Antimons zu Grunde legend, 13 Aeq. Basis auf 12 Aeq. Säure angenommen hatte — gleichviel Aequivalente Säure und Basis in diesen Salzen ergeben. — H. Rose (2) hat mitgetheilt, dafs auch neuere Versuche R. Weber's über die Zusammensetzung des festen Chlorantimons $SbCl_3$ (welche $Sb = 120,7$ ergaben) das von Schneider gefundene Resultat bestätigen.

(1) Jahresber. f. 1852, 382. — (2) Pogg. Ann. XCVIII, 455; Berl. Acad. Ber. 1856, 289; J. pr. Chem. LXVIII, 376.

Antimonverbindungen.

R. Böttger (1) fand Marchand's Angaben (2), dafs sich bei der Electrolyse einer concentrirten Lösung von Brechweinstein an dem aus einer Platinplatte bestehenden positiven Polende Antimonsuboxyd als sammtschwarzes Pulver abscheide, und dafs bei der Electrolyse einer concentrirten Chlorammoniumlösung, wenn das positive Polende aus Platin und das negative aus Antimon bestehe, ein selbstentzündliches Antimonwasserstoffgas auftreten könne, nicht bestätigt. In dem ersteren Falle belegt sich das positive Polende mit einer weifsen Schichte, wahrscheinlich von Antimonsäure, und das negative mit metallischem Antimon, welches manchmal ein lockeres schwarzes Pulver bildete; in dem zweiten Falle sah er, wie bei der Electrolyse jeder gesättigten Chlorammoniumlösung, an dem negativen Polende Wasserstoffgas und Ammoniakgas, an dem positiven Chlorstickstoff auftreten.

Rieckher (3) machte Mittheilungen über den s. g. Antimonzinnober (4) (er ist SbS_3, wird aber bei dem Trocknen oxyd- und sulfidhaltig); Baudrimont (5) darüber, dafs in derselben Lösung von Antimonchlorid $SbCl_3$ durch abwechselnden Zusatz von Wasser und Salzsäure wiederholt Trübung und Klärung hervorgebracht werden kann (nach des Letzteren Angabe ist die schwächste Salzsäure, welche das Antimonchlorid noch ohne Zersetzung lösen kann, eine auf 100 Th. Wasser 15 Th. Salzsäure ClH, 16 HO enthaltende).

Wismuth. Wismuthverbindungen.

Eine krystallinische Legirung, über deren Entstehung Nichts angegeben ist, wurde bezüglich der Form von W. H. Miller und bezüglich der Zusammensetzung von A. Dick untersucht (6). Die Krystalle zeigten die rhom-

(1) Jahresber. d. phys. Ver. zu Frankfurt a. M. 1854-1855, 30; J. pr. Chem. LXVIII, 372. — (2) J. pr. Chem. XXXIV, 381. — (3) N. Jahrb. Pharm. VI, 260. — (4) Jahresber. f. 1849, 276; f. 1855, 383. — (5) Compt. rend. XLII, 863; J. pharm. [3] XXIX, 436; J. pr. Chem. LXIX, 252. — (6) Phil. Mag. [4] XII, 48; J. pr. Chem. LXX, 127.

Wismuthverbindungen. bische Combination P . 0 P ; P : P in den Endkanten 118° 22′ und 90° 56′, 0 P : P = 119° 43′; vollkommene Spaltbarkeit parallel 0 P; spec. Gew. 9,46. Sie enthielten 88,49 pC. Wismuth, 5,65 Nickel, 2,29 Kupfer, 2,82 Schwefel (Summe 99,25), und Dick glaubt, dafs sie im Wesentlichen aus $NiBi_2$ bestanden.

Ueber die Darstellung des *Zweifach-Schwefelwismuths* auf nassem Wege hat R. Schneider (1) Folgendes mitgetheilt. Nach früheren Beobachtungen von ihm (2) entstehen durch Mischung stark verdünnter Lösungen von weins. Wismuthoxyd-Kali und weins. Zinnoxydul-Kali (nach einfachen Aequivalenten) intensiv braune Flüssigkeiten, aus welchen durch Zusatz verschiedener Salze oder auch stark verdünnter Schwefelsäure Niederschläge gefällt werden, deren wesentliche Bestandtheile Wismuthoxydul, Zinnoxyd und Weinsäure sind. Wird der in dieser Weise durch verdünnte Schwefelsäure erzeugte Niederschlag in verschlossenen Gefäfsen (durch Decantiren) ausgewaschen, in luftfreiem Wasser vertheilt und ein Strom von luftfreiem Schwefelwasserstoff (in geringem Ueberschusse) eingeleitet, so wird der Niederschlag unter vollständiger Ausscheidung der Weinsäure und etwas dunklerer Färbung zu BiS_2, SnS_2, welche Verbindung nun, ohne Veränderung zu erleiden, bei Luftzutritt filtrirt, ausgewaschen und getrocknet werden kann, und dabei zu harten spröden Stückchen wird, die ein dunkelbraunes Pulver geben. Das Schwefelzinn läfst sich, durch Digeriren mit Kali oder Schwefelkalium, dieser Verbindung nur schwierig vollständig entziehen. Die Darstellung des Zweifach-Schwefelwismuths im freien Zustande gelingt besser auf folgende Weise. 8 Grm. weins. Wismuthoxyd werden in der nöthigen Menge Aetzkali gelöst, die Lösung in einem verschliefsbaren Gefäfse mit luftfreiem

(1) Pogg. Ann. XCVII, 480; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CI, 68; J. pr. Chem. LXVIII, 546. — (2) Jahresber. f. 1853, 364.

Wismuthverbindungen.

Wasser auf etwa 1500 CC. verdünnt, unter Umschütteln mit einer kalischen Lösung von 2 Grm. krystallisirtem Zinnchlorür versetzt, und in die durch Wismuthoxydulbildung dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit Schwefelwasserstoff bis zur Entfärbung eingeleitet. Das Zinn bleibt in der kalihaltigen Flüssigkeit gelöst; der entstandene schwarze Niederschlag wird durch Decantiren mit heifsem kalihaltigem und dann mit reinem Wasser ausgewaschen und im Wasserbade getrocknet; er hat dann die Zusammensetzung $BiS_2 + 2 HO$. Diese Verbindung ist ein schwarzes glanzloses Pulver, welches mit glatten Gegenständen gedrückt zu fast metallglänzenden Blättchen wird; mit Salzsäure entwickelt sie Schwefelwasserstoff, während Wismuthchlorid sich löst und metallisches Wismuth als graue schwammige Masse sich abscheidet, das dann bei längerem Kochen und Luftzutritt auch gelöst wird; in Kohlensäure erhitzt verträgt sie ohne Schwefel abzugeben eine höhere Temperatur als der Wismuthglanz, aber bei ihrer Schmelztemperatur scheint sie zu Dreifach-Schwefelwismuth und Wismuth zerlegt zu werden.

Dreifach-Jodwismuth läfst sich nach Schneider (1) leicht und sicher darstellen durch Erhitzen eines innigen Gemenges von 1 Aeq. (32 Th.) Dreifach-Schwefelwismuth und 3 Aeq. (47,5 Th.) Jod in einem geräumigen, lose bedeckten Glaskolben; die Masse schmilzt bei dem Erwärmen ziemlich leicht unter Verlust von etwas Jod und siedet bei höherer Temperatur unter Ausstofsung rothbrauner Dämpfe, die sich in den kälteren Theilen des Kolbens zu krystallinischem Dreifach-Jodwismuth verdichten (das Jod scheint hierbei einfach an die Stelle des Schwefels zu treten, welcher letztere bei langsamem Erhitzen des Gemenges in einer Kohlensäureatmosphäre sich vor dem Jodwismuth verflüchtigt, bei rascherem Erhitzen unter Luftzutritt gröfstentheils

(1) Pogg. Ann. XCIX, 470; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1856, 469; Ann. Ch. Pharm. CI, 66; J. pr. Chem. LXX, 119; Chem. Centr. 1857, 57.

Wismuthverbindungen.

zu schwefliger Säure und nur einem geringen Theile nach anscheinend zu Jodschwefel wird); es bleibt eine geringe Menge eines grauen spröden krystallinischen Rückstands, welcher hauptsächlich aus Schwefelwismuth besteht. Das auf diese Weise erhaltene Jodwismuth BiJ_3 bildet glänzende grofse dünne schwarzgraue hexagonale Tafeln; es verflüchtigt sich an der Luft erhitzt in braunen Dämpfen, während eine kleine Menge rothbraunen basischen Jodwismuths zurückbleibt; es wird durch kaltes Wasser nicht bemerkbar verändert, durch kochendes zu basischem Jodwismuth umgewandelt, während das Wasser gelb und sauer reagirend wird; ätzende Alkalien zersetzen es schon in der Kälte, rascher beim Erhitzen, unter Abscheidung von Wismuthoxyd und jods. Wismuthoxyd, kohlens. Salze wirken ähnlich aber langsamer; Schwefelalkalimetalle zersetzen es rasch unter Abscheidung von Schwefelwismuth; Salzsäure löst es unter brauner Färbung ohne bemerkbare Zersetzung, Salpetersäure zersetzt es unter Ausscheidung von Jod.

J. Löwe (1) hat Untersuchungen über *chroms. Wismuthoxyd* angestellt. Wird eine Lösung von salpeters. Wismuthoxyd, die durch Sättigen warmer Salpetersäure mit basischem Salz erhalten wurde, in eine überschüssige etwas concentrirte Lösung von einfach-chroms. Kali unter Umrühren gegossen, so entsteht ein citrongelber, unter dem Mikroscop krystallinisch erscheinender, in Wasser unlöslicher, beim Glühen nicht schmelzender und sich nicht zersetzender Niederschlag, welcher von anhängendem chroms. Kali nur durch lange fortgesetztes Waschen befreit wird und die Zusammensetzung $3\ BiO_3, 2\ CrO_3$ hat. Bei Behandlung desselben mit zur vollständigen Lösung unzureichenden Mengen verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure wird er zu einer orangegelben Verbindung $BiO_3, 2\ CrO_3$,

(1) J. pr. Chem. LXVII, 288 u. 463; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 386 u. 784.

welche beim Glühen zersetzt und dunkelgrün wird. Letztere Verbindung entsteht auch nach Eingiefsen einer nur wenig freie Säure enthaltenden Lösung von salpeters. Wismuthoxyd in eine mäfsig concentrirte Lösung von saurem chroms. Kali, wenn letztere in geringem Ueberschusse bleibt und man den anfangs eigelben und flockigen Niederschlag einige Zeit stehen läfst; rascher geht diese Umwandlung vor sich, wenn man die Fällung in der Wärme vornimmt.

Cadmium. Cadmiumverbindungen.

Nach Sonnenschein (1) tritt, wenn zu geschmolzenem Cadmium ein gleiches Aequivalent Natrium gesetzt und umgerührt wird, eine Vereinigung beider Metalle unter Lichterscheinung ein. Die so entstehende Legirung ist silberweifs, sehr glänzend, leicht schneidbar, und überzieht sich an der Luft bald mit einer Oxydschichte; enthält sie Höhlungen, so finden sich in diesen gut ausgebildete, bis 1 Linie grofse Octaëder mit Würfel- und Dodecaëderflächen.

C. v. Hauer (2) hat, im Anschlufs an seine früheren Untersuchungen (3) über die *Verbindungen des Chlorcadmiums mit basischen Chlormetallen,* folgende weitere Mittheilungen gemacht. Aus der Lösung von 2 Aeq. Chlornickel und 1 Aeq. Chlorcadmium krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten derselben zuerst eine kleine Menge der schon früher beschriebenen Verbindung $2\,CdCl + NiCl + 12\,HO$, aus der Mutterlauge (oder bei Gegenwart eines kleinen Ueberschusses von Chlornickel von Anfang an) eine Verbindung $CdCl + 2\,NiCl + 12\,HO$ in grofsen dunkelgrünen rhombischen Säulen. Eine der letzteren entsprechende Kobaltverbindung war nicht zu erhalten. — Aus der gemischten Lösung von Brombaryum und Bromcadmium krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten $CdBr + BaBr + 4\,HO$ in grofsen farblosen glänzenden Krystallen, die mit der

(1) J. pr. Chem. LXVII, 169. — (2) Wien. Acad. Ber. XX, 40; J. pr. Chem. LXIX, 121; Chem. Centr. 1856, 766. — (3) Jahresber. f. 1855, 392 ff.

Cadmiumverbindungen.

früher beschriebenen entsprechenden Chlorverbindung isomorph sind.

Croft, welcher schon vor längerer Zeit (1) Doppelhaloïdsalze des Cadmiums dargestellt hatte, hat gleichfalls weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand gemacht (2). Aus einer Lösung gleicher Aequivalente Jodcadmium und Jodkalium krystallisirte bei dem Verdunsten derselben über Schwefelsäure die leicht lösliche Verbindung CdJ + KJ + 2 HO in verzerrten Octaëdern. In gleicher Weise wurde eine Verbindung CdJ + NaJ + 6 HO in zerfliefslichen Prismen erhalten, und eine anscheinend dem Kaliumdoppelsalz isomorphe Verbindung CdJ + NH_4J + 2 HO; ferner eine sehr zerfliefsliche Verbindung CdJ + BaJ + 5 HO, und eine Verbindung CdJ + SrJ + 8 HO in grofsen farblosen, in feuchter Luft zerfliefsenden, in trockener Luft verwitternden Krystallen. Aus einer Lösung äquivalenter Mengen von Bromcadmium und Bromnatrium krystallisirt 2 CdBr + NaBr + 5 HO in kleinen glänzenden sechsseitigen Tafeln.

Zinn. Zinnchlorür.

Für das krystallisirte Zinnchlorür bestätigte Marignac (3) die Formel SnCl + 2 HO (4). Die monoklinometrischen Krystalle zeigen vorherrschend $\infty P . \infty P \infty . (P \infty)$, untergeordneter $+ P$, $- P$ und $+ 2 P 2$, manchmal mit säulenförmigem Habitus durch das Vorherrschen von ∞P und $\infty P \infty$, manchmal mit tafelförmigem Habitus durch das Vorherrschen von $\infty P \infty$. Es ist $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 81° 10′, $(P \infty) : (P \infty)$ daselbst = 83°4′, $+ P : + P$ daselbst = 86°15′, $- P : - P$ daselbst = 111°32′; $\infty P \infty : + P$ = 110° 37′, $\infty P \infty : - P$ = 133°50′, $\infty P : + P$ = 141° 34′, $\infty P : - P$ = 151° 22′.

(1) Phil. Mag. [3] XXI, 355; Berzelius' Jahresber. XXIII, 214. — (2) Chem. Gaz. 1856, 121; J. pr. Chem. LXVIII, 399; Chem. Centr. 1856, 402. — (3) In der S. 19 angef. Abhandl. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1851, 356; f. 1853, 368.

Blei. Bleihyperoxyd.

A. Overbeck (1) empfahl für die Darstellung des Bleihyperoxyds, Bleioxydhydrat mit concentrirter Lösung von Ferridcyankalium und Kali zu kochen; Puscher (2) (für die Anwendung in der Zündhölzerfabrikation), Bleiweifs oder Bleiglätte oder Mennige mit klarer Chlorkalkflüssigkeit zu kochen.

Eisen. Verbindungen desselben.

Sonnenschein (3) hat Mittheilungen gemacht über eine krystallinische Legirung von Blei und Eisen, die sich in einem ausgeblasenen Hochofen in Oberschlesien in den Höhlungen der Sauen fand. Sie bildete theils Würfel, theils federförmig an einander gereihte feine Nadeln, war messinggelb, stellenweise blau schillernd, etwas härter als Blei, von 10,560 spec. Gewicht, wurde von dem Magnet angezogen, und enthielt 88,8 pC. Blei und 11,1 Eisen, der Formel Pb_2Fe entsprechend.

Chevreul (4) hat Mittheilungen gemacht über die Bildung von schwarzem *Schwefeleisen* unter dem Pariser Strafsenpflaster; Erlenmeyer (5) und Geiseler (6) über die Darstellung von *Eisenchlorid*.

Wittstein (7) hat, unter Erinnerung an frühere Untersuchungen (8) von ihm über *phosphors. Eisenverbindungen*, die Ansicht ausgesprochen, dafs der von Jenzsch (9) untersuchten, durch Fällen von Eisenvitriol mit phosphors. Natron dargestellten Substanz überbasisches phosphors. Eisenoxyd ($2\ Fe_2O_3, PO_5$) beigemengt gewesen sei. Jenzsch (10) vertheidigte die Homogenität der untersuch-

(1) Arch. Pharm. [2] LXXXV, 5; Chem. Centr. 1856, 159. Vgl. Berzelius' Jahresber. XXVI, 240; Jahresber. f. 1847 u. 1848, 479. — (2) Dingl. pol. J. CXL, 54. Vgl. Jahresber. f. 1854, 362; f. 1855, 397. — (3) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. VII, 664; J. pr. Chem. LXVII, 168; Chem. Centr. 1856, 328 u. 668. — (4) Compt. rend. XLIII, 128; Dingl. pol. J. CXLII, 125; J. pr. Chem. LXX, 320. — (5) N. Jahrb. Pharm. V, 3. — (6) Arch. Pharm. [2] LXXXVIII, 159. — (7) Pogg. Ann. XCVII, 158. — (8) Buchner's Repertorium [2] XXXIX, 145; Berzelius' Jahresber. XXVI, 241. — (9) Jahresber. f. 1855, 404. — (10) Pogg. Ann. XCVIII, 629; J. pr. Chem. LXIX, 251.

Eisen. Verbindungen desselben.

ten Substanz und erörterte auch das Resultat von Struve's Analyse des Vivianits von Kertsch (1) nach seiner früher dargelegten Ansicht über die Bildung dieses Minerals.

Durch Verdunstenlassen einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung von *schwefels. Eisenoxydul* hatte Bonsdorff (2) nach den Krystallen des gewöhnlichen Eisenvitriols das Salz $FeO, SO_3 + 4 HO$ und später $FeO, SO_3 + 2 HO$ auskrystallisirt erhalten; $FeO, SO_3 + 4 HO$ krystallisirt auch nach Regnault's Beobachtung aus der Lösung von schwefels. Eisenoxydul bei 80°. — Marignac (3) erhielt, als er eine mit überschüssiger Schwefelsäure versetzte Lösung von schwefels. Eisenoxydul im leeren Raume verdunsten liefs, nach den zuerst anschiefsenden Krystallen von $FeO, SO_3 + 7 HO$ Krystalle von $FeO, SO_3 + 5 HO$ und dann Krystalle von $FeO, SO_3 + 4 HO$. Die kleinen grünlichblauen Krystalle von $FeO, SO_3 + 5 HO$ sind triklinometrisch, isomorph mit dem entsprechenden Mangansalz; wird, wie es für das letztere Salz geschah (4), die für die Krystalle des gleichfalls isomorphen Kupfervitriols gewöhnlich angenommene Stellung und Deutung der Flächen zu Grunde gelegt, so ist bei dem triklinometrischen Eisenoxydulsalz $\infty \check{P} \infty : \infty \bar{P} \infty = 76^\circ 42'$, ∞', $P : \infty P', = 121^\circ 52'$, $P' : \infty P', = 121^\circ 40'$; bezüglich der näheren krystallographischen Beschreibung müssen wir auf die Abhandlung verweisen. Das blafsgrüne Salz $FeO, SO_3 + 4 HO$ krystallisirt monoklinometrisch und ist isomorph mit dem entsprechenden Mangansalz (5); es zeigt die Flächen $\infty P . (\infty P 2) . 0 P . (P \infty) . (\infty P \infty) . - P \infty$; es ist im klinodiagonalen Hauptschnitt $\infty P : \infty P = 132^\circ 46'$, $(\infty P 2) : (\infty P 2) = 97^\circ 40'$, $(P \infty) : (P \infty) = 119^\circ 30'$; $\infty P : 0 P = 91^\circ$, $(\infty P 2) : 0 P = 90^\circ 49'$, $0 P : - P \infty = 127^\circ 33'$.

An den monoklinometrischen Krystallen des *schwefels.*

(1) Jahresber. f. 1855, 967. — (2) L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., III, 225. — (3) In der S. 19 angef. Abhandl. — (4) Jahresber. f. 1855, 381. — (5) Jahresber. f. 1855, 380 f.

Eisen. Verbindungen desselben.

Eisenoxydul-Kali's $FeO, SO_3 + KO, SO_3 + 6 HO$ beobachtete Marignac (1) die Combination $\infty P . \infty P \infty . 0 P . (P \infty) . + P . + 2 P \infty$, und er fand die Neigungen $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 108°39′, $(P \infty) : (P \infty)$ daselbst = 128°, $+P : +P$ daselbst = 130°31′, $0 P : \infty P \infty$ = 104°33′, $0 P : \infty P$ = 101°46′, $0 P : + P$ = 135°22′, $0 P : + 2 P \infty$ = 116°36′. Die Lösung dieses Doppelsalzes giebt bei 50 bis 60° eingedampft eine Kruste von Krystallen, welche mit dem S. 381 erwähnten Doppelsalz $MnO, SO_3 + KO, SO_3 + 2 HO$ isomorph sind. — Nach Marignac krystallisiren aus einer Lösung von *schwefels. Eisenoxydul und schwefels. Natron* bei dem Verdunsten derselben bei gewöhnlicher Temperatur die beiden Salze einzeln aus, aber bei 35° und darüber krystallisirt ein Doppelsalz $FeO, SO_3 + NaO, SO_3 + 4 HO$. Die monoklinometrischen Krystalle des letzteren sind isomorph mit der S. 382 besprochenen Manganverbindung; sie zeigen $\infty P . \infty P 2 . 0 P . + P \infty . (\frac{1}{2} P \infty)$, mit den Neigungen $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 74°0′, $\infty P 2 : \infty P 2$ daselbst = 112°52′, $0 P : (\frac{1}{2} P \infty)$ = 146°39′; $0 P : \infty P$ = 96°16′, $0 P : + P \infty$ = 130°3′.

Die braunrothen hexagonalen Krystalle, welche sich bei dem freiwilligen Verdunsten einer Lösung von Eisenoxydkalialaun, namentlich wenn diese mit etwas Kali versetzt wurde, ausscheiden, hatten Richter und Scheerer (2) als auf 12 Aeq. SO_3 $3 Fe_2O_3$, 5 KO und 21 HO einschliefsend betrachtet. Rammelsberg (3) hatte es als wahrscheinlich betrachtet, es möchten nur 20 HO darin enthalten sein. Marignac (4) fand für diese Krystalle (welche er auch als hexagonale Prismen mit den Endflächen, ohne weitere Abänderungen, beobachtete) die Zusammensetzung $5 KO, 3 Fe_2O_3, 12 SO_3 + 18 HO$, und für die isomorphe, in

(1) In der S. 19 angef. Abhandl. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 400. — (3) Krystallographische Chemie, 241. — (4) In der S. 19 angef. Abhandl.

Eisen. Verbindungen desselben.

entsprechender Weise aus dem Eisenoxydammoniakalaun entstehende Ammoniakverbindung die Zusammensetzung 5 NH_4O, 3 Fe_2O_3, 12 SO_3 + 18 HO.

Das *Eisenchlorid* verbindet sich nach H. Sainte-Claire Deville (1) mit den Chloralkalimetallen; Eisenchlorid und Chlornatrium geben namentlich eine gegen 200° schmelzende und bei dieser Temperatur sehr dünnflüssige Verbindung. — *Eisenfluorid* Fe_2Fl_3 läfst sich nach Deville (2) erhalten durch Behandeln von geglühtem Eisenoxyd mit überschüssiger flüssiger Fluorwasserstoffsäure und starkes Erhitzen der getrockneten Masse in einem grofsen Platintiegel, dessen unteren Theil man vor der Gebläslampe zum Weifsglühen bringt; die am Boden des Tiegels geschmolzene Masse zeigt oft an der Oberfläche ungeschmolzen gebliebene Stücke des Fluorids, an welche kleine durchsichtige und fast farblose Würfel von Fe_2Fl_3 sublimirt sind. (Die geschmolzene Masse ist, wohl durch Eisenoxydgehalt in Folge der Einwirkung der Luft, roth gefärbt.) Das Eisenfluorid ist mit dem Fluoraluminium isomorph; es ist leichter schmelzbar und eben so flüchtig als dieses.

Kobalt.

Das *salpeters. Kobaltoxydul* CoO, NO_5 + 6 HO krystallisirt nach Marignac (3) monoklinometrisch, mit den Flächen $\infty P . 0P . \infty P\grave{\infty} . -P\infty . (P\infty)$, und den Neigungen $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 82°, $0P : \infty P\infty$ = 101° 50′ ungefähr, $0P : -P\infty$ = 129° 10′, $0P : \infty P$ = 97 bis 98°.

S. g. kobalts. Kali.

Die krystallinische Verbindung, welche Th. Schwarzenberg (4) durch längeres Erhitzen von Kobaltoxydoxydul oder Kobaltoxydul oder kohlens. Kobaltoxydul mit geschmolzenem Kalihydrat im offenen Silbertiegel erhielt und als *kobalts. Kali* bezeichnete, ist von Pebal und von

(1) In der S. 301 angef. Abhandl. — (2) Daselbst; auch Ann. ch. phys. [3] XLIX, 85. — (3) In der S. 19 angef. Abhandl. — (4) Jahresber. f. 1855, 407.

Mayer untersucht worden. — Pebal (1) fand bestätigt, dafs die darin enthaltene Oxydationsstufe des Kobalts auf 3 Aeq. Metall 5 Aeq. Sauerstoff enthält. Das Product einer Darstellung fand er nach dem Trocknen bei 100° (abgesehen von dem geringen Gehalt an Silber) der Formel KO, 2 Co_3O_5 entsprechend zusammengesetzt, und er hält es für unwahrscheinlich, dafs die Verbindung zu ihrer Constitution gehöriges Wasser enthalte; das Product einer anderen Darstellung enthielt aber bei derselben Temperatur getrocknet eine geringere Menge (11,2 pC.) Kali und 2,5 pC. Wasser. — W. Mayer (2) bestätigte gleichfalls die Existenz der Oxydationsstufe Co_3O_5. Er fand, dafs dieselbe, aufser bei dem Schmelzen von Kobaltoxydoxydul mit Aetzalkalien an der Luft, auch bei dem Schmelzen mit Aetzalkalien und chlors. oder salpeters. Kali gebildet wird; steigt bei diesen Operationen die Temperatur über einen gewissen Punkt oder wird die Schmelzung sehr lange fortgesetzt, so erhält man Co_2O_3 oder Mischungen desselben mit Co_3O_5 (einmal wurde auch die Oxydationsstufe Co_3O_4 erhalten). Bei dem Schmelzen mit salpeters. Kali allein in hoher Temperatur bildet sich Co_2O_3, ebenso bei dem Einleiten von Chlor in frisch gefälltes Kobaltoxydulhydrat bei Gegenwart von concentrirter Kalilauge. Nach Mayer ist die Oxydationsstufe Co_3O_5 zu keiner Zeit in dem schmelzenden Aetzkali aufgelöst (was Schwarzenberg glaubte), und die Ausscheidung ihrer Verbindung mit Kali findet nicht in dem Mafse statt, wie sich Kaliumhyperoxyd bildet. Nach dem Eintragen des Kobaltoxydoxyduls in schmelzendes Kalihydrat KO, HO bilden sich die Krystalle der neuen Verbindung alsbald an der Oberfläche der geschmolzenen Masse, und bei Zunahme derselben senken sich die gröfseren zum Boden des Tiegels; bei dem Erkalten findet

S. g. kobalts. Kali.

(1) Wien. Acad. Ber. XXI, 169; Ann. Ch. Pharm. C, 257; Chem. Centr. 1856, 849; J. pr. Chem. LXXI, 81; Chem. Gaz. 1857, 41. — (2) Ann. Ch. Pharm. CI, 266; J. pr. Chem. LXXI, 82.

S. g. kobalts. Kali.

keine Ausscheidung von Krystallen statt; die Masse enthält, wenn die Schmelzung nach dem Erscheinen der ersten Krystallblättchen unterbrochen wurde, nur sehr wenig Kaliumhyperoxyd. Hinsichtlich der Form und der übrigen Eigenschaften der Krystalle fand Mayer Schwarzenberg's Angaben bestätigt. Durch lange fortgesetztes Waschen mit Wasser, rascher durch Kochen mit demselben, läfst sich den Krystallen der gröfsere Theil des Kaligehaltes, doch nie der ganze, entziehen. Mayer glaubt, dafs die Krystalle als den Verbindungen mehrerer Oxyde und Hyperoxyde mit Kali, die auch durch Wasser mehr oder weniger vollständig zersetzt werden, analog zusammengesetzt zu betrachten seien, und dafs es weniger richtig sei, sie als kobalts. Kali zu bezeichnen. Er fand in der bei 100° getrockneten Verbindung, wie Schwarzenberg, 4,3 bis 6,6 pC. Wasser und betrachtet dieses Wasser als zur Constitution der Verbindung gehörig; mehrere seiner Analysen stimmen mit der von Schwarzenberg für die bei 100° getrocknete Substanz angenommenen Formel $KO, 3 Co_3O_4 + 3 HO$ nahe überein. Es scheint, wie schon Schwarzenberg hervorgehoben, mit zunehmendem Kaligehalt eine Abnahme des Wassergehalts und umgekehrt stattzufinden.

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

Weltzien (1) hat für die ammoniakalischen Kobaltverbindungen, deren Zusammensetzung Fremy (2) untersuchte, rationelle Formeln unter der Voraussetzung aufzustellen gesucht, dafs sie Ammoniummolecule enthalten (vergl. S. 313 f.). In den von Fremy als Fuskobaltiaksalze bezeichneten Verbindungen nimmt er ein als *Ammoniumkobaltammonium* bezeichnetes substituirtes Ammoniummolecul $Co[NH_4]H_2N$ an; das s. g. schwefels. Fuskobaltiak wäre z. B. $(Co[NH_4]H_2N)_2O_3, 2 SO_3 + 4 HO$; die von Fremy untersuchten Fuskobaltiaksalze wären basische Oxydsalze des Ammoniumkobaltammoniums, während Weltzien als

(1) In der S. 313 angef. Abhandl. — (2) Jahresber. f. 1852, 408 ff.

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

das Chlorür desselben die sonst als $CoCl + 2 NH_3$ angesehene Verbindung, $= Co[NH_4]H_2N, Cl$, betrachtet. Fremy's Ammoniakobaltsalze betrachtet Weltzien als die Oxydulsalze (oder das Chlorür) eines als *Diammoniumkobaltammonium* bezeichneten Moleculs $Co[NH_4]_2HN$; Oxydsalze desselben Moleculs, mit der Basis $(Co[NH_4]_2HN)_2O_3$, wären die von Fremy als Luteokobaltiaksalze bezeichneten Verbindungen. Fremy's Roseokobaltiaksalze betrachtet Weltzien als eine Base R_2O_3 enthaltend oder (wie die Chlorverbindung) sich von ihr ableitend, in welcher ein Atom R durch Ammoniumkobaltammonium, das andere durch Diammoniumkobaltammonium repräsentirt ist; und Fremy's Oxykobaltiaksalze wären basische Salze einer Basis, welche dieselben 2 Ammoniummolecule und 4 At. Sauerstoff enthielte. Weltzien erörtert noch, wie nach dieser Betrachtungsweise die Bildung der verschiedenen Salze, namentlich die der beständigeren Roseokobaltiaksalze aus den übrigen, aufzufassen ist.

Auch Gentele (1) hat Untersuchungen über ammoniakalische Kobaltverbindungen angestellt, und theilweise andere Resultate erhalten, als frühere Untersuchungen (2) ergaben. Ein kürzerer Auszug aus der Mittheilung seiner Versuche läfst sich nicht wohl geben, und wir müssen auf die Abhandlung selbst verweisen. In den ammoniakalischen Kobaltverbindungen nimmt er ein dem Kobaltoxyd Co_2O_3 entsprechendes Kobaltsesquiamid Co_2 3 NH_2 an, und unter dieser Voraussetzung deutet er sowohl die Ergebnisse seiner eigenen Analysen, als das was Fremy (3) bezüglich der Zusammensetzung solcher Verbindungen gefunden hat, durch complicirte Formeln.

(1) J. pr. Chem. LXIX, 129. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 360 ff.; f. 1852, 403 ff.; f. 1853, 372. — (3) Jahresber. f. 1852, 403 ff.

Nickel. Nickeloxydulsalze.

Für das quadratisch-krystallisirte schwefels. Nickeloxydul hatte Marignac (1) die Zusammensetzung $NiO, SO_3 + 6 HO$ gefunden. Für das isomorphe *selens. Nickeloxydul*, für welches man wie für das quadratische schwefels. Salz früher 7 Aeq. Wasser angenommen hatte, fand Marignac (2) jetzt auch die Zusammensetzung $NiO, SeO_3 + 6 HO$. — Das *salpeters. Nickeloxydul* krystallisirt nach Marignac monoklinometrisch (deutliche Krystalle erhält man nur bei dem Abdampfen der Lösung bei 30 bis 40° oder bei dem Abkühlen einer in der Wärme concentrirten Lösung) und ist mit der S. 398 besprochenen Kobaltverbindung isomorph. Beobachtet wurde die Combination $\infty P . 0 P . + P \infty . - P \infty$, mit den Neigungen $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 82°20'$, $0 P : \infty P = 97°30'$, $0 P : + P\infty = 112° 46'$, $0 P : - P \infty = 129° 30'$. Die aus einer Lösung von salpeters. Nickeloxydul in der Kälte sich ausscheidenden Krystalle haben dieselbe Zusammensetzung; sie liefsen sich nicht genauer bestimmen, ihre Form scheint aber nicht auf die der vorstehend beschriebenen Krystalle beziehbar zu sein.

Kupfer.

Odling (3) fand, A. Vogel's (4) Angabe entgegen, dafs reines Kupfer bei dem Kochen mit Salzsäure unter Wasserstoffentwickelung und Bildung von Kupferchlorür allmälig gelöst wird.

Kupferverbindungen.

Berthelot (5) hat die Verbindung, welche sich bei der Absorption des Kohlenoxydgases in Kupferchlorürlösungen (6) bildet, in folgender Weise im krystallisirten Zustande erhalten. In 1,5 Liter einer gesättigten Lösung von Kupferchlorür in rauchender Salzsäure (erhalten durch Lösen eines Gemenges von Kupferoxyd und Kupferspähnen

(1) Jahresber. f. 1855, 412. — (2) In der S. 19 angef. Abhandl. — (3) Chem. Soc. Qu. J. IX, 291. — (4) Schweigger's Journal XXXII, 301. — (5) Ann. ch. phys. [3] XLVI, 488; Instit. 1856, 101; Ann. Ch. Pharm. XCVIII, 392; Chem. Centr. 1856, 301. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1850, 253.

Kupferverbindungen.

in dieser Säure) leitet man die bei Zersetzung von 200 Grm. Oxalsäure durch Schwefelsäure sich entwickelnden Gase, wiederholt diese Operation mit derselben Flüssigkeit, theilt diese dann in zwei gleiche Theile, entwickelt aus dem einen durch Erhitzen das darin enthaltene Kohlenoxyd und läfst dasselbe durch den anderen Theil Flüssigkeit absorbiren, in welchem sich alsdann bald perlmutterglänzende Blättchen ausscheiden. Diese ergaben, durch Auspressen rasch getrocknet, eine dem Aequivalentverhältnifs 4 Cu_2Cl, 3 CO, 7 HO entsprechende Zusammensetzung; da sie sich an der Luft rasch verändern, hält es Berthelot für möglich, dafs sie im unzersetzten Zustand Cu_2Cl, CO, 2 HO sein können. Sie sind unlöslich in Wasser, durch welches sie zu Kupferchlorür umgewandelt werden, das eine gewisse Menge Kohlenoxyd zurückhält. Die Flüssigkeit, in welcher sie sich bildeten, bleibt auf Zusatz von Wasser anfangs klar, bei Zusatz von mehr Wasser giebt sie einen Niederschlag.

Ueber die Einwirkung der Hitze auf basisches Kupferchlorid CuCl, 3 CuO + 4 HO hat F. Field (1) Mittheilungen gemacht, auf welche wir, da sie im Wesentlichen vermeintliche Berichtigungen mifsverstandener Angaben in L. Gmelin's Handbuch der Chemie betreffen, nicht näher eingehen.

W. Schütte (2) hat angegeben, dafs nach Zusatz einer concentrirten Lösung von unterschwefligs. Natron zu einer ammoniakalischen Lösung eines Kupferoxydsalzes oder von Kupferchlorür (dann unter Sauerstoffabsorption) kleine violette Nadeln auskrystallisiren, die luftbeständig seien, bei 100° Ammoniak entwickeln und bei höherer Temperatur weiter zersetzt werden, durch kaltes Wasser zersetzt, durch heifses Wasser gelöst werden (bei längerem Erhitzen scheide

(1) Chem. Soc. Qu. J. IX, 140; J. pr. Chem. LXX, 62. — (2) Compt. rend. XLII, 1267; Instit. 1856, 245; J. pr. Chem. LXX, 249.

Kupferverbindungen.

sich Schwefelkupfer aus), und eine etwas wechselnde Zusammensetzung zeigen, sofern wohl in ihnen Kupferoxyd und Kupferoxydul sich ersetzen können; er drückt die dafür im Mittel gefundene Zusammensetzung aus durch $4 (NaO, S_2O_2) + 3 (Cu_2O, S_2O_2) + CuO, S_2O_2 + 4 NH_3$ oder $NaO, S_2O_2 + \left\{ \begin{matrix} Cu_2O \\ CuO \end{matrix} \right\}, S_2O_2 + NH_3$.

Die von Heeren (1) aus einer mit Ammoniak versetzten Lösung von unterschwefels. Kupferoxyd erhaltene Verbindung $CuO, S_2O_2 + 2 NH_3$ entsteht nach Schweizer (2) auch durch Zersetzung des s. g. schwefels. und Kupferoxyd-Ammoniaks ($NH_4O, SO_3 + CuO, NH_3$ nach der gewöhnlicheren Ansicht) mittelst unterschwefels. Baryts und krystallisirt aus dem erkaltenden Filtrat mit den von Heeren für jene Verbindung angegebenen Eigenschaften, in dünnen violettblauen Prismen mit schiefer Endfläche, die luftbeständig, in kaltem Wasser schwer, in Wasser von 40° ziemlich leicht löslich sind. Schweizer fand bestätigt, dafs diese Verbindung dem s. g. schwefels. und Kupferoxyd-Ammoniak nicht analog zusammengesetzt ist, sondern wasserfrei ist und die von Heeren angegebene Zusammensetzung hat. — Eine Lösung dieser Verbindung giebt mit Salzsäure versetzt einen hellgrünen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, und wenn Salzsäure nur so lange zugesetzt wird, bis die Flüssigkeit gerade vollständig entfärbt ist, so enthält das Filtrat neben unterschwefels. und salzs. Ammoniak höchstens noch Spuren von Kupferoxyd; der Niederschlag, zwischen Fliefspapier getrocknet, ergab die Zusammensetzung $2 CuCl, 7 CuO, 9 HO$, und ist eine Verbindung oder vielleicht nur ein Gemenge von $2 (CuCl, 3 CuO + 4 HO)$ und (CuO, HO). Die Verbindung von unterschwefels. Kupferoxyd und Ammoniak wird durch Einwirkung von

(1) Pogg. Ann. VII, 189; Berzelius' Jahresber. VII, 163. — (2) J. pr. Chem. LXVII, 430; im Ausz Chem. Centr. 1856, 718; Ann. ch. phys. [3] XLVIII, 194.

viel Wasser zu Kupferoxydhydrat, unterschwefels. Ammoniak und freiem Ammoniak zersetzt; die Lösung des Salzes in weniger Wasser giebt bei dem Erwärmen auf 60° und darüber einen Niederschlag, welcher hauptsächlich aus Kupferoxyd besteht, dem etwas basisch-unterschwefels. Kupferoxyd beigemengt ist. Bei dem Erhitzen jener Verbindung im trockenen Zustand verändert sie sich erst bei 160°; längere Zeit dieser Temperatur ausgesetzt wird sie dunkelgrün, während ein Theil des Ammoniaks entweicht und ein Theil der Unterschwefelsäure durch den Sauerstoff der Luft zu Schwefelsäure wird. — Schweizer discutirt noch, welche Vorstellung man sich von der Constitution der Verbindungen, die aus schwefels., unterschwefels. u. a. Kupferoxyd und Ammoniak entstehen, zu machen habe, und spricht sich für die Ansicht aus, in denselben sei das Ammoniak mit Kupferoxyd zu einer gepaarten Basis vereinigt, deren Sättigungsvermögen durch das Kupferoxyd allein bestimmt werde (vgl. S. 313 ff.).

Kupferverbindungen.

Die Krystalle der Verbindung von schwefels. Ammoniak mit Kupferoxyd-Ammoniak, $NH_4O, SO_3 + CuO, NH_3$, sind nach Marignac (1) rhombisch. Sie zeigen die Flächen $\infty P . \infty \bar{P}$ [illegible] $. \infty \mathring{P} 2 . \infty \bar{P} \infty . \infty \check{P} \infty . \check{P} \infty . P . 2 \bar{P} 2$. Es ist $\infty P : \infty P = 96^\circ 43'$, $\infty \check{P} \infty : \infty \bar{P}$ [illegible] $= 120^\circ 39'$, $\infty \check{P} \infty : \infty \check{P} 2 = 150^\circ 39'$, $\mathring{P} \infty : \check{P} \infty$ an der Hauptaxe $= 118^\circ 53'$: P : P im brachydiagonalen Hauptschnitt $= 127^\circ 37'$, im makrodiagonalen Hauptschnitt $= 120^\circ 29'$, im basischen $= 83^\circ 15$; $2 \bar{P} 2 : 2 \bar{P} 2$ im brachydiagonalen Hauptschnitt $= 140^\circ 54'$, im makrodiagonalen $= 82^\circ 20'$, im basischen $= 110^\circ 56'$.

Brunner (2) hatte vor längerer Zeit eine Verbindung von Schwefelquecksilber mit Schwefelkalium kennen gelehrt; bei der Einwirkung einer Lösung von 53 Th. Kalihydrat in derselben Menge Wasser auf die durch Zusammenreiben

Quecksilber. Schwefelquecksilber.

(1) In der S. 19 angef. Abhandl. — (2) Pogg. Ann. XV, 596; Berzelius' Jahresber. X, 115.

Schwefelquecksilber.

von 100 Th. Quecksilber mit 23 Th. Schwefel erhaltene Masse, zur Darstellung von Zinnober nach Kirchhoff's Vorschrift, erhielt er eine Lösung, welche concentrirt zuerst unterschwefligs. Kali und weiter concentrirt weifse Nadeln auskrystallisiren liefs, deren Zusammensetzung Brunner = HgS, KS + 5 HO fand. — R. Weber (1) hat jetzt solche Verbindungen von Schwefelquecksilber mit alkalischen Schwefelmetallen und das Verhalten des ersteren zu den letzteren überhaupt genauer untersucht. Wird aus Quecksilberchloridlösung durch überschüssig zugesetztes Schwefelammonium Schwefelquecksilber gefällt und dann Kali oder Natron zugefügt, so löst sich der Niederschlag; bei dem Eindampfen der farblosen Lösung findet starke Ammoniakentwickelung statt, und bei dem Concentriren der Flüssigkeit krystallisirt zuerst Chlorkalium oder Chlornatrium, dann aus der weiter eingedampften Mutterlauge ein dichtes Haufwerk von langen haarförmigen seideglänzenden Nadeln, welche, durch Umkrystallisiren aus Kali- oder Natronlösung gereinigt und durch Pressen zwischen Fliefspapier, soweit es ohne Zersetzung möglich war, von der alkalischen Flüssigkeit befreit, die Zusammensetzung HgS, KS + 6 HO (nebst ½ Aeq. KO) oder HgS, NaS + 8 HO (nebst ½ Aeq. NaO) ergaben. Diese Verbindungen können sowohl in Lösung als auch in fester Form nur bei Gegenwart von freiem Alkali bestehen (Schwefelquecksilber löst sich auch in wässerigem Einfach-Schwefelkalium oder Schwefelnatrium nur bei Gegenwart von freiem Alkali); bei der Entziehung des letztern durch lange fortgesetztes Pressen zwischen Papier, ebenso wie bei Einwirkung einer gröfseren Menge Wasser, scheidet sich schwarzes Schwefelquecksilber aus. Die mit wenig Wasser verdünnte Lösung dieser Verbindungen in wässerigem Kali giebt mit Schwefel-

(1) Pogg. Ann. XCVII, 76; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1856, 9; J. pr. Chem. LXVIII, 118; Chem. Centr. 1856, 251; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 564; Chem. Gaz. 1856, 187.

wasserstoff oder Schwefelammonium, oder mit Schwefel versetzt und gelinde erwärmt, eine Ausscheidung von schwarzem Schwefelquecksilber; sie wird durch die Lösungen neutraler Alkalisalze nicht verändert, sofern diese nicht verdünnend, wie eine gröfsere Menge Wasser, wirken; sie giebt mit Lösungen von Borax, zweifach-kohlens. Alkali oder gewöhnlichem phosphors. Natron sogleich eine Abscheidung von schwarzem Schwefelquecksilber. Jene krystallisirbaren Schwefelverbindungen erhält man auch, wenn man Quecksilberchloridlösung durch Schwefelwasserstoff fällt, das Schwefelquecksilber nach dem Auswaschen mit wässerigem Kali oder Natron übergiefst, Schwefelwasserstoff zuleitet bis vollständige Lösung eingetreten ist (bei vollständigerer Sättigung des freien Alkali's mit Schwefelwasserstoff scheidet sich das Schwefelquecksilber wieder ab), und zum Krystallisiren eindampft; oder durch Erhitzen eines Gemenges von Schwefelquecksilber und Schwefel nach gleichen Aequivalenten mit überschüssigem Kalihydrat bis zum Schmelzen, Behandeln der erkalteten Masse mit Wasser und Eindampfen der klaren Lösung zur Krystallisation.

Chlor- und Jodquecksilber.

Ueber die Zersetzung (Chloridbildung), welche das Quecksilberchlorür schon durch Erwärmen, namentlich bei Gegenwart von Wasser oder Alkohol, erleide, hat Berthé (1) Mittheilungen gemacht; O. Lichtenberg (2) über die Bereitung von Quecksilberjodür (er fand, dafs das nach einer von Sobry gegebenen Vorschrift, 16 Th. Calomel fein gerieben mit einer Lösung von 8 Th. Jodkalium in 30 Th. Wasser anzureiben und auszuwaschen, erhaltene Product ein Gemenge von Quecksilberjodür mit Calomel und Quecksilber ist).

Ammoniakalische Quecksilberverbindungen.

Für die durch Einwirkung von Ammoniak oder Ammoniaksalzen auf Quecksilberverbindungen entstehenden Sub-

(1) Compt. rend. XLIII, 162. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 536; N. Jahrb. Pharm. VI, 144; Arch. Pharm. [2] LXXXVIII, 294; Chem. Centr. 1856, 944.

Ammoniakalische Quecksilberverbindungen.

stanzen waren verschiedene Betrachtungsweisen versucht worden. Man hatte sie als Verbindungen von Ammoniak oder wasserfreien Ammoniaksalzen mit Quecksilberverbindungen betrachtet; dann, nach Kane's Vorgang, als Verbindungen von Quecksilberamid mit anderen Quecksilber- oder Amidverbindungen; andere Chemiker nehmen Stickstoffquecksilber als einen näheren Bestandtheil derselben an (1); durch Gerhardt war die Betrachtungsweise angeregt worden, es sei in ihnen Ammoniak enthalten, in welchem 1 oder mehrere Atome Wasserstoff durch Quecksilber vertreten sind. A. W. Hofmann (2) entwickelte diese Ansicht im Sinn der Ammoniumtheorie, unter Annahme eines Mercurammoniums HgH_3N, Dimercurammoniums Hg_2H_2N, Trimercurammoniums Hg_3HN (zu welchem das Stickstoffquecksilber Hg_3N als Trimercuramin in derselben Beziehung steht, wie das Ammoniak zum Ammonium) und Tetramercurammoniums Hg_4N. Derselben Ansicht folgend haben Weltzien (3) und Chr. Grimm (4) Formeln für die hierher gehörigen Quecksilberverbindungen aufgestellt; bezüglich der Durchführung im Einzelnen verweisen wir auf die Abhandlungen.

Nessler (5) hat das Verhalten des Jodquecksilbers zu Ammoniak untersucht, und daran Betrachtungen über die Einwirkung des Ammoniaks auf Quecksilberverbindungen überhaupt geknüpft. — Durch verschieden lange Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf Jodquecksilber hatten H. Rose (6) und Rammelsberg (7) die Verbindungen HgJ, NH_3 und 2 HgJ, NH_3 erhalten, Rammelsberg die letztere auch durch Einwirkung von Ammoniakflüssig-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 422. — (2) Vgl. Handwörterb. d. Chem. Supplementband, 474. — (3) In der S. 318 angef. Abhandl. — (4) Handwörterb. d. Chem. VI, 755 ff. — (5) Ueber das Verhalten des Jodquecksilbers u. s. w. zu Ammoniak (Dissertation, Freiburg i. B. 1856); im Ausz. Chem. Centr. 1856, 529; N. Jahrb. Pharm. VI, 4; Chem. Gaz. 1856, 445. — (6) Pogg. Ann. XX, 161. — (7) Pogg. Ann. XLVIII, 170.

Ammoniakalische Quecksilberverbindungen.

keit auf Jodquecksilber oder Jodquecksilber-Jodkaliumlösung. Nach Nessler bringt in einer Jodquecksilber und Jodkalium nach gleichen Aequivalenten enthaltenden verdünnten Lösung wenig Ammoniak keinen Niederschlag hervor; in concentrirter entstehen bald schwachgelbliche Krystalle der Verbindung $2 HgJ, NH_3$ (in welchen auch noch 3,2 bis 3,5 pC. Wasser gefunden wurden) und bei viel und concentrirter Ammoniakflüssigkeit (so dafs diese mindestens 4 Aeq. Ammoniak auf 1 Aeq. Jodquecksilber enthält) weifse nadelförmige Krystalle der Verbindung HgJ, NH_3 (abgesehen von 5 bis 7 pC. Wasser). Durch Uebergiefsen von Jodquecksilber mit Ammoniakflüssigkeit kann nicht nur die Verbindung $2 HgJ, NH_3$ erhalten werden, sondern auch, bei Anwendung sehr concentrirter Ammoniakflüssigkeit, die Verbindung HgJ, NH_3 sich bilden (ein geringer Zusatz von Jodkalium beschleunigt die Einwirkung). Die letztere, auf diese Art erhaltene Verbindung enthielt noch 9,4 pC. Wasser; wasserfreie Krystalle derselben wurden erhalten durch Auflösen dieser Verbindung in Aether, Eindampfen der Lösung in einem Strom von trockenem Ammoniakgas und Stehenlassen der rückständigen Flüssigkeit an der Luft. Wird Jodquecksilber mit Wasser übergossen, Ammoniakflüssigkeit in kleinen Portionen zugesetzt und öfters geschüttelt, so gehen Jodammonium und Jodquecksilber in Lösung, und es bleibt ein brauner Körper, der an der Luft rothbraun, durch Ammoniak wieder braun, aber auch durch concentrirte Ammoniakflüssigkeit nicht mehr in eine weifse Verbindung übergeführt wird, und welchen Nessler betrachtet als ein wechselndes Gemenge der Verbindungen $NHg_4J + 2 HO$ (der von Rammelsberg als $HgJ + 2 HgO + HgNH_2$ betrachteten braunen Verbindung), $2 HgJ, NH_3$ und HgJ; nach öfterem Digeriren mit Aether scheint die erste Verbindung zurückzubleiben. Die Verbindung HgJ, NH_3 giebt mit viel Wasser übergossen an dieses alles Ammoniak ab; bei Einwirkung von weniger Wasser oder von ammoniak-

Ammoniakalische Quecksilberverbindungen.

haltigem wird die Verbindung erst gelb (dieser gelbe Körper zerfällt noch bei der Einwirkung von viel Wasser oder beim Trocknen zu Jodquecksilber und Ammoniak) und dann allmälig braun, und bei Anwendung der richtigen Wassermenge (die je nach der Temperatur verschieden ist) und hinreichend langer Einwirkung wird ein brauner, beim Trocknen sich nicht ändernder Körper erhalten, wahrscheinlich NHg_4J, 2 HO. Bei Einwirkung von Alkohol löst sich ein Theil der Verbindung HgJ, NH_3, während ein anderer gelb wird und bei Behandlung mit viel Alkohol in einen braunen Körper übergeht. An der Luft, schneller im luftverdünnten Raume, zerfällt die Verbindung HgJ, NH_3 zu Ammoniak und zurückbleibendem Jodquecksilber. Bei Zusatz von freiem Kali und Ammoniak zu einer Jodkalium-Jodquecksilberlösung entsteht bei wenig Kali ein hellerer, bei mehr Kali ein dunklerer gelbbräunlicher Niederschlag, der bald kermesbraun wird und dann die Verbindung NHg_4J, 2 HO ist; die gelbe oder braune Färbung oder Fällung, welche in der Jodkalium-Jodquecksilberlösung nach Zusatz von freiem Kali durch Ammoniak oder Ammoniaksalze hervorgebracht wird, empfiehlt Nessler als eine empfindliche Reaction auf Ammoniak. Derselbe untersuchte noch das Verhalten einer gemischten ätherischen Lösung der Verbindungen HgJ, NH_3 und 2 HgJ, NH_3 zu verschiedenen alkalisch reagirenden Flüssigkeiten; wir führen hier nur an, dafs bei Zusatz dieser Lösung zu einer freie fixe Alkalien oder alkalische Erden enthaltenden Flüssigkeit die letztere gelb wird, während der Aether farblos bleibt. — Unter den verschiedenen Ansichten, welche über die Constitution der durch Einwirkung von Ammoniak oder Ammoniaksalzen auf Quecksilberverbindungen entstehenden Körper aufgestellt worden sind, giebt Nessler der S. 408 besprochenen den Vorzug, diese Körper als Ammoniumverbindungen zu betrachten, wo im Ammonium ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch Quecksilber vertreten sind.

Silber.

Zur Darstellung von reinem Silber aus kupferhaltigem empfiehlt Wicke (1), die Legirung in Salpetersäure zu lösen, nach Abrauchen der überschüssigen Säure und Verdünnen mit Wasser Silberoxyd und Kupferoxyd mittelst überschüssigen kohlens. Natrons in der Wärme auszufällen, die kohlens. Oxyde durch Erhitzen mit Traubenzuckerlösung zu metallischem Silber und Kupferoxydul zu reduciren und nach dem Filtriren aus dem noch feuchten Filterrückstand das Kupfer mittelst kohlens. Ammoniaks in der Wärme auszuziehen.

Chlorsilber.

Kuhlmann (2) hat, im Anschlufs an frühere Versuche über die künstliche Nachbildung von Mineralien (3), mitgetheilt, dafs sich das Chlorsilber in einem dem des natürlichen Hornsilbers ähnlichen Zustand erhalten läfst, wenn man einen mit wässerigem salpeters. Silberoxyd ganz gefüllten und mit einem porösen Stopfen (aus Amianth, Bimsstein, Wolle u. a.) verschlossenen Kolben in wässeriger Salzsäure umgestülpt stehen läfst; über dem Stopfen bildet sich langsam eine baumartig verzweigte warzige Masse von Chlorsilber, dessen Farbe aus dem Weifsen allmälig in das Violettbraune übergeht, und welches durchscheinend, im Bruch muschelig und glasartig, und weich wie das natürliche Hornsilber ist. Kuhlmann knüpft hieran noch einige Angaben über künstliche Darstellung von Pseudomorphosen (Bildung von Manganoxydul durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Braunstein bei 300°; Reduction der Metalle aus Kupferoxydul, kohlens. und phosphors. Kupferoxyd, kohlens. Bleioxyd u. a. bei Berührung mit Zink und verdünnter Schwefelsäure, durch Wasserstoff im Entstehungszustand; Bildung von Schwefelmetallen aus kohlens. Kupferoxyd, kohlens. Bleioxyd u. a. durch Einwirkung von

(1) Ann. Ch. Pharm. XCVIII, 143; Dingl. pol. J. CXL, 285; J. pr. Chem. LXVIII, 128; Chem. Centr. 1856, 495. — (2) Compt. rend. XLII, 374; Instit. 1856, 88; Chem. Centr. 1856, 299. — (3) Jahresber. f. 1855, 11.

Schwefelwasserstoff; stets unter Beibehaltung der ursprünglichen Krystallform).

Jodsilber.

Nach H. Sainte-Claire Deville (1) wirkt wässerige Jodwasserstoffsäure auf Silber schon in der Kälte heftig, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, ein, bis die Flüssigkeit mit Jodsilber gesättigt ist (2); bei dem Erwärmen beginnt die Einwirkung wieder und die Flüssigkeit giebt dann bei dem Erkalten grofse farblose Krystallblätter, die aus der Flüssigkeit herausgenommen sich alsbald zersetzen und nach Deville wahrscheinlich eine Verbindung von Jodsilber und Jodwasserstoff sind. Die von diesen Krystallen getrennte Flüssigkeit giebt bei dem Stehen an der Luft ziemlich dicke hexagonale Prismen von Jodsilber, welche ganz mit dieser Verbindung, wie sie natürlich vorkommt, übereinstimmen. — Nach späteren Mittheilungen Deville's (3) bildet sich bei der Einwirkung einer Mischung von wässeriger Chlor- und Jodwasserstoffsäure auf Silber nur Jodsilber und letzteres entsteht auch, unter Wärmeentwickelung und Entweichen von Chlorwasserstoff, wenn man concentrirte Jodwasserstoffsäure auf Chlorsilber einwirken läfst. Eine wässerige Jodkaliumlösung wird bei Berührung mit metallischem Silber alkalisch, unter Bildung von Jodsilber. Wirkt Silber auf in einem Porcellantiegel geschmolzenes Jodkalium bei Kirschroth-Glühhitze ein, so bildet sich auch Jodsilber, und das freiwerdende Kalium läfst etwas kiesels. Kali entstehen und manchmal etwas Silicium aus der Tiegelmasse frei werden.

(1) Compt. rend. XLII, 894; Instit. 1856, 182; J. pr. Chem. LXIX, 379; Ann. Ch. Pharm. CI, 196. — (2) Wässerige Jodwasserstoffsäure greift nach Deville auch das Palladium, doch nur schwach, unter Wasserstoffentwickelung an. Mit Gold und Platin entwickelt diese Säure keine bemerkbaren Mengen Wasserstoff, obgleich sie die genannten Metalle mit der Zeit löst. Alle gewöhnlicheren Metalle werden durch diese Säure mit Heftigkeit gelöst; das so entstehende Jodblei krystallisirt in bemerkenswerther Weise. — (3) In der S. 301 angef. Abhandl.

Nach A. Vogel d. j. (1) beruht die blassere Färbung, welche Jodsilber in wässerigem Ammoniak annimmt, darauf, dafs das Jodsilber Ammoniak bindet.

Platin.

Ein *Doppelsalz von Platinchlorid und Chloraluminium* wird nach Salm-Horstmar (2) erhalten, wenn man salzs. Thonerde mit geringem Ueberschufs von Thonerde zum Trocknen abdunstet, dann in wenigen Tropfen Wasser löst, mit (jedoch nicht überschüssigem) Platinchlorid versetzt und über Schwefelsäure krystallisiren läfst. Gewöhnlich entsteht zuerst eine citrongelbe strahlige Masse; wird diese durch Anhauchen zum theilweisen Zerfliefsen gebracht, so bilden sich dann bei langsamem Eintrocknen über Schwefelsäure gröfsere citrongelbe Krystalle, vierseitige oder sechsseitige Säulen mit schiefer Endfläche oder Tafeln, welche an der Luft langsam zerfliefsen, bei dem Erhitzen roth und dann schwarz werden (nach mäfsigem Erhitzen nehmen die schwarz gewordenen Krystalle bei dem Erkalten wieder rothe Farbe an). Ueber die Zusammensetzung dieses Doppelsalzes ist nichts Näheres mitgetheilt.

Platinbasen.

Es wurde S. 313 erwähnt, dafs bezüglich der Constitution der Basen, welche durch die Einwirkung von Ammoniak auf Metallverbindungen entstehen, zwei Ansichten vertheidigt werden : eine, welche diese Basen als gepaarte Verbindungen aus Ammoniak und Metalloxyd betrachtet, und eine, welche sie als Ammoniak oder als Ammoniumoxyd betrachtet, in welchem ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch Metall vertreten sind. Die letztere Ansicht war für die s. g. Platinbasen namentlich durch Gerhardt (3) durchgeführt worden. Die Annahmen, das Platin könne mit den Atomgewichten Pt = 98,7 (Oxydul PtO, Chlorür PtCl u. s. w. bildend) und pt = 49,4 (Oxyd ptO, Chlorid ptCl u. s. w. bildend) in Verbindungen ein-

(1) N Repert. Pharm. V, 53; Chem. Centr. 1856, 868. — (2) Pogg. Ann. XCIX, 638; J. pr. Chem. LXX, 121. — (3) Jahresber. f. 1850, 335.

Platinbasen. gehen und 1 Atom Wasserstoff substituiren, und solche Substitution könne vor sich gehen in 1 Atom Ammoniak NH_3 und in der durch Zusammenlagerung von 2 At. Ammoniak entstehenden Atomgruppe N_2H_6 — liefsen ihn unter den s. g. Platinbasen vier Gruppen unterscheiden; er nahm an die Basis

NH_2Pt, *Platosamin*, in d. s. g. Salzen d. zweiten Reiset'schen Reihe;
N_2H_5Pt, *Diplatosamin*, in d. s. g. Salzen d. ersten Reiset'schen Reihe;
$NHpt_2$, *Platinamin*, in von Gerhardt entdeckten Salzen;
$N_2H_4pt_2$ *Diplatinamin*, in d. s. g. Gros'schen und Raewsky'schen Salzen,

wie im Jahresbericht für 1850, S. 335 ff. ausführlicher erörtert wurde, worauf wir verweisen.

A. W. Hofmann (1) betrachtete die Chlorverbindung der ersten Reiset'schen Reihe, welche nach Gerhardt salzs. Diplatosamin ist, als *Ammoniumplatammonium*-Chlorür, $Pt(H_4N)H_2N, Cl$, die Chlorverbindung von Ammonium, in welchem 1 At. Wasserstoff durch Platin und ein zweites durch Ammonium substituirt ist. — Weltzien (2) betrachtet Gerhardt's Platosaminverbindungen als Oxydulsalze (oder Chlorür) von *Platinammonium* PtH_3N, und Gerhardt's Platinaminverbindungen als Oxydsalze (oder Chlorid) desselben Ammoniummoleculs (Platinamin $NHpt_2 + 2\ HO = PtH_3N, O_2$). Gerhardt's Diplatosaminverbindungen betrachtet Weltzien als Oxydulsalze (oder Chlorür) von *Ammoniumplatinammonium* $Pt(H_4N)H_2N$, und die Gros'schen Salze, in welchen Gerhardt Diplatinamin annahm, als dem Oxyd (RO_2) entsprechende oder von ihm sich ableitende Verbindungen (Chlorid, oder Oxychlorid, oder basische Oxychloridsalze) desselben Ammoniummoleculs. Weltzien's Ansichten über die Constitution noch anderer Basen, in deren Zusammensetzung s. g. Platinmetalle eingehen, vergl. S. 314.

In einigen Punkten mit Weltzien's Ansicht überein-

(1) Jahresber. f. 1851, 496. — (2) In der S. 318 angef. Abhandl.

Platinbasen.

stimmend ist eine von Kolbe, unabhängig von der ersteren, aufgestellte (1), welche von Chr. Grimm (2) ausführlicher dargelegt worden ist. Es soll diese letztere Ansicht namentlich Gerhardt's Annahme, das Platin könne mit verschiedenen Atomgewichten auftreten, unnöthig machen und zugleich das chemische Verhalten mehrerer hierher gehöriger Verbindungen besser erklären. Die neue Ansicht wird, wie die von Hofmann und von Weltzien, in der Form ausgedrückt, dafs die Salze der s. g. Platinbasen als Verbindungen eines dem Ammonium correspondirenden Radicals (nicht als Verbindungen eines dem Ammoniak correspondirenden Körpers, welche letztere Auffassung den Gerhardt'schen Benennungen zu Grunde liegt) aufgefafst werden; das dem Ammonium correspondirende Radical leite sich von H_4N ab durch Substitution von Wasserstoff durch Platin (stets mit dem Atomgewicht Pt = 98,7), Platinoxydul, Platinchlorür oder Ammonium. Es wird angenommen

in Gerhardt's	das Radical	
Platosamin-Verbindungen :	*Platammonium*	PtH_3N;
Diplatosamin-Verbindungen :	*Ammon-Platammonium*	$Pt(H_4N)H_2N$;
Platinamin-Verbindungen :	*Oxyplatammonium*	$(PtO)H_3N$;
oder	*Chlorplatammonium*	$(PtCl)H_3N$;
Diplatinamin-Verbindungen :	*Ammon-Oxyplatammonium*	$(H_4N)(PtO)H_2N$;
oder	*Ammon-Chlorplatammonium*	$(H_4N)(PtCl)H_2N$.

Die Annahme, ein Metalloxydul oder Metallchlorür könne im Ammonium, wie ein Metall, Wasserstoff substituiren, wird zwar von Grimm selbst als eine bezeichnet, welche Bedenken erregen könne, andererseits aber ausgesprochen, dafs es sich nach den Entdeckungen der letzten Jahre nicht mehr bezweifeln lasse, dafs gewisse Oxyde und Chlorüre von Elementen oder zusammengesetzten Radicalen

(1) Wohl zuerst bekannt geworden in Handwörterb. d. Chem. VI, 548 ff. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCIX, 67; im Ausz. J. pr. Chem. LXIX, 420.

Platinbasen. sich wie einfache Stoffe verhalten können (es scheint die Betrachtung des Uranoxyds U_2O_3 als Uranyloxydul $(U_2O_2)O$ gemeint zu sein). Namentlich aber sei die neuere Auffassung vorzüglicher als die Gerhardt'sche, sofern nach ihr sich das Verhalten der Verbindungen, in welchen ein chlorhaltiges Radical angenommen wird, gegen Silberlösung genügend erkläre. Aus dem Ammon-Chlorplatammoniumchlorür $(H_4N)(PtCl)H_2N$, Cl (Gerhardt's zweifach-salzs. Diplatinamin $N_2H_4pt_2 + 2$ ClH; salzs. Salz der Gros'schen Reihe) fällt nach Grimm salpeters. Silberoxyd beim Sieden und in der Kälte zunächst nur die Hälfte des Chlorgehalts, und dann werde das in dem Radical enthaltene Chlor nur langsam, aber auch schon in der Kälte allmälig, als Chlorsilber ausgeschieden (1). Das Ammon-Chlorplatammoniumchlorür stellte Grimm nach Reiset's Verfahren dar, indem er Chlor in eine siedende ziemlich concentrirte Lösung von Ammon-Platammoniumchlorür (salzs. Diplatosamin; Chlorverbindung der ersten Reiset'schen Reihe) leitete, bis zur beginnenden Röthung der über dem sich rasch absetzenden Niederschlag befindlichen Flüssigkeit; bei weiterem Zuleiten von Chlor wird das zuerst gebildete Ammon-Chlorplatammoniumchlorür theilweise zersetzt und zu einer Verbindung desselben mit Platinchlorid, $(H_4N)(PtCl)H_2N$, Cl + $PtCl_2$, welche sich aus der eingedampften rothen Lösung in goldgelben Krystallflittern ausscheidet; bei kur-

(1) Gerhardt hatte, indem er eine Lösung dieser Verbindung während einiger Minuten mit einem geringen Ueberschufs von salpeters. Silberoxyd kochen und die heifs abfiltrirte Flüssigkeit krystallisiren liefs, eine als 2 $N_2H_4pt_2$ + ClH + 2(NO_5, HO) + 2 HO und mit dem salpeters. Salz der Raewsky'schen Reihe übereinstimmend betrachtete Verbindung erhalten. Bei der Bildung dieser Verbindung, welche Grimm als ein Doppelsalz von Ammon-Chlorplatammonium und Ammon-Oxyplatammonium betrachtet, müfsten ³/₄ des Chlorgehalts als Chlorsilber austreten. Grimm erhielt diese Verbindung nicht, betrachtet aber doch ihre Bildung, durch weiter vorgeschrittene Zersetzung des Ammon-Chlorplatammoniumchlorürs als die zuerst eintretende, als möglich.

zem Kochen der Lösung dieser Verbindung mit überschüssigem salpeters. Silberoxyd werden ½ ihres Chlorgehalts als Chlorsilber ausgefällt. Grimm betrachtet die bei erster Einwirkung von Silberlösung auf das Ammon-Chlorplatammoniumchlorür nur theilweise eintretende Fällung des Chlors als einen Beweis dafür, dafs das Chlor in dieser Verbindung in den von ihm angenommenen verschiedenen Formen enthalten sei. Aber als die von ihm als Chlorplatammoniumchlorür $(PtCl)H_3N, Cl$ betrachtete Verbindung (1) (Gerhardt's zweifach-salzs. Platinamin $NHpt_2 + 2 HCl$) in der Hitze oder in der Kälte mit salpeters. Silberoxyd gefällt wurde, schied sich sofort fast der ganze Chlorgehalt als Chlorsilber aus (34,5 bis 35,3 pC. Chlor; der ganze Chlorgehalt beträgt 37,97 pC.), was nicht für Kolbe's und Grimm's Ansicht spricht. Letzterer vermuthet eine weiter vorschreitende Zersetzung, als die anfängliche ist, in dem Zeitraum zwischen dem Zusatz der Silberlösung und dem Abfiltriren des Chlorsilbers (1 bis 1½ Stunden), und ist auch der Ansicht, die leichtere Ausscheidung des Chlors aus dem Radical des Chlorplatammoniumchlorürs im Vergleich zu der aus dem Radical des Ammon-Chlorplatammoniumchlorürs könne darin begründet sein, dafs, während ersteres $(PtCl)H_3N, Cl$, letzteres vielleicht $([PtCl]H_3N)H_3N, Cl$ wäre, — ein Chlorammonium, in welchem 1 At. Wasserstoff durch ein Ammonium vertreten ist, in welchem sich 1 At. Wasserstoff durch Platinchlorür substituirt findet, wo, wie es scheint, die Einschachtelung des Chlors als ein Schutz gegen die Einwirkung der Silberlösung betrachtet wird. — Gros (2) hatte angegeben, dafs

(1) Grimm bereitete dieselbe nach Gerhardt's Verfahren, durch Einwirkung von Chlor auf Platammoniumchlorür (salzs. Platosamin). Er fand die Eigenschaften, wie sie Gerhardt angegeben; nur sei diese Verbindung in kaltem Wasser keineswegs unlöslich, und in kochendem löse sie sich leichter, als das Ammon-Chlorplatammoniumchlorür. — (2) Ann. Ch. Pharm. XXVII, 241.

Platinbasen. aus dem schwefels. Salz der nach ihm benannten Reihe von Salzen die Schwefelsäure durch Barytsalze nicht gefällt werde, und Gerhardt (1) hatte sich hierauf bezogen, als er die Ansicht aussprach, wie die Schwefelsäure könne man auch das (aus der kalten wässerigen Lösung des Salzes durch Silberlösung nicht gefällt werdende) Chlor in diesem Salz als aufserhalb der Basis stehend und das Salz als saures schwefelsalzs. Diplatinamin $N_2H_4pt_2 + ClH + SO_3, HO$ betrachten. Nach Grimm wird aber aus dem schwefels. Salz der Gros'schen Reihe, welches er als schwefels. Ammon-Chlorplatammoniumoxyd $(H_4N)(PtCl)H_2NO, SO_3$ auffafst, die Schwefelsäure allerdings leicht und vollständig durch Barytsalze ausgefällt, während mit Silberlösung erst nach längerem Kochen eine Trübung entsteht; er sieht hierin den Beweis, dafs das Salz die Schwefelsäure an anderer Stelle als das Chlor enthält (2). — In den Sauerstoffsalzen des Oxyplatammoniums nimmt Grimm die Elemente von 1 Atom Wasser als zur Constitution der Salze gehörig an, während Gerhardt, diese Verbindungen als Platinaminsalze betrachtend, dieses Wasser dem Krystallwasser zugerechnet hatte (salpeters. Platinamin z. B. nach Gerhardt $NHpt_2, HO, NO_5 + 4 HO$, salpeters. Oxyplatammoniumoxyd nach Grimm $(PtO)H_3NO, NO_5 + 3HO)$. Die sauren schwefels. und salpeters. Salze, für welche als Platinaminverbindungen Gerhardt die Formeln $NHpt_2 + 2 [HO, SO_3]$ und $NHpt_2 + 2 [HO, NO_5]$ gegeben hatte, lassen sich aber nicht geradezu als Oxyplatammoniumoxydsalze auffassen, da man, die Richtigkeit der aus Gerhardt's

(1) Jahresber. f. 1850, 337 u. 339. — (2) Bei dem Erhitzen des schwefels. Ammon-Chlorplatammoniumoxyds mit Schwefelsäure nehmen die vorher farblosen Krystalle, ohne ihre Form zu ändern, dunkelrothe Färbung an; durch Einwirkung von Wasser und bei dem Liegen an der Luft werden die rothen Krystalle weifs und später auch wieder durchsichtig. Grimm glaubt, dafs die rothen Krystalle saures schwefels. Ammon-Chlorplatammoniumoxyd $(H_4N)(PtCl)H_2NO, SO_3 + HO, SO_3$ seien.

Platinbasen.

Formeln hervorgehenden Aequivalentverhältnisse vorausgesetzt, in ihnen 1 At. Säure im wasserfreien Zustand annehmen müfste (Gerhardt's Formeln wären, für Oxyplatammoniumsalze übersetzt, $(PtO)H_3NO, 2\ SO_3$ und $(PtO)H_3NO, 2\ NO_5$); Grimm bestreitet die Richtigkeit dieser Formeln, sofern er in dem sauren schwefels. Salz zwar eine mit Gerhardt's Formel übereinstimmende Platinmenge, aber weniger Schwefelsäure fand (32 pC.; aufserdem wird nicht die ganze Menge der Schwefelsäure sofort durch Barytsalze gefällt), als diese Formel fordert. — Die Raewsky'schen Salze, welche Gerhardt als anderthalbfach-saure Diplatinaminsalze betrachtet hatte, in denen auf 2 At. Diplatinamin 1 At. Salzsäure und 2 At. einer anderen Säure kommen, betrachtet Grimm als Doppelverbindungen der Salze von Ammon-Chlorplatammonium und Ammonoxyplatammonium. — Am Schlusse seiner Abhandlung giebt Grimm noch eine Uebersicht, wie sich die Formeln der verschiedenen Platinbasen und ihrer wichtigsten Verbindungen nach der von ihm vertretenen Kolbe'schen Ansicht und nach Gerhardt's Betrachtungsweise einander vergleichen.

Grimm (1) hat noch weiter Folgendes mitgetheilt. Bei allmäligem Zusatz von concentrirtem wässerigem Ammoniak zu einer vorher nicht durch kohlens. Ammoniak neutralisirten, nicht ganz bis zum Sieden erhitzten Lösung von Platinchlorür in Salzsäure schied sich zuerst eine granatrothe krystallinische Verbindung aus, dann neben dieser grünes Magnus'sches Salz, und die rothe Verbindung verschwand erst bei längerem Kochen mit überschüssigem Ammoniak; Grimm hält dieselbe für Ammoniumplatinchlorür $NH_4Cl + PtCl$. Die nach erfolgter vollständiger Bildung des Magnus'schen Salzes von diesem abgegossene

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIX, 95; im Ausz. J. pr. Chem. LXX, 61; Chem. Centr. 1856, 750.

Platinbasen. weingelbe, viel Chlorammonium enthaltende Flüssigkeit schied bei weiterem Erhitzen auf dem Sandbad eine dunkelrothe krystallinische Verbindung (einmal deutliche rubinrothe Quadratoctaëder) ab. Letztere Verbindung entsteht stets, wenn man eine viel Chlorammonium enthaltende Lösung von Ammon-Platammoniumchlorür (Gerhardt's salzs. Diplatosamin N_2H_5Pt, ClH; Chlorverbindung der ersten Reiset'schen Reihe) zur Krystallisation eindampft; sie löst sich schwierig in kaltem, leichter in heifsem Wasser, scheidet sich aber bei dem Verdampfen dieser farblosen Lösung nicht wieder unverändert ab; sie ist unlöslich in Alkohol, vollständig löslich in Ammoniak und kohlens. Ammoniak. Ihr Platin- und Chlorgehalt entsprach der Formel PtH_3N, Cl + NH_4Cl, wonach die Verbindung ein Doppelsalz von Platammoniumchlorür (salz. Platosamin) mit Chlorammonium wäre; Silberlösung fällt indessen aus der wässerigen Lösung dieser Verbindung nur die Hälfte des Chlorgehalts, wonach die Constitution derselben wohl eine andere ist.

Iridium; Rhodium. Die Krystalle von Ir_2Cl_3 + 3 NH_4Cl + 3 HO (1) sind nach Keferstein (2) rhombisch, mit den Flächen ∞P . $\infty\bar{P}\frac{3}{2}$. $\infty\bar{P}\infty$. $\infty\breve{P}\infty$. $\breve{P}\infty$, dem Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 0,8749 : 1 : 0,4953, und den Neigungen $\infty P : \infty P$ im brachydiagonalen Hauptschnitt = 97° 39′, $\infty\bar{P}\frac{3}{2} : \infty\bar{P}\frac{3}{2}$ daselbst = 119° 30′, $\breve{P}\infty$. $\breve{P}\infty$ daselbst = 127° 19′.

Mit dieser Verbindung isomorph ist das entsprechend zusammengesetzte Rhodiumdoppelsalz Rh_2Cl_3 + 3 NH_4Cl + 3 HO, an welchem Keferstein die Flächen ∞P . $\infty\bar{P}\infty$. $\infty\breve{P}\infty$. $\breve{P}\infty$ und die Neigungen $\infty P : \infty P$ im brachydiagonalen Hauptschnitt = 98° 30′, $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty$ daselbst = 127° 34′ beobachtete (Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 0,8617 : 1 : 0,4924). — Die von Claus (3)

(1) Vgl. Jahresber. f. 1855, 433. — (2) In der S. 19 angef. Abhandl. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1855, 433.

als monoklinometrisch betrachteten Krystalle der Verbindung Rh_2Cl_3, 5 NH_3 bestimmte Keferstein als rhombisch; sie zeigten die Flächen $\infty P . \breve{P}\infty$ mit den Neigungen $\infty P : \infty P$ im brachydiagonalen Hauptschnitt = 115°9′, $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty$ daselbst = 118°30′ (Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 0,6354 : 1 : 0,5949).

Iridium; Rhodium.

Organische Chemie.

Allgemeines.
Künstliche Bildung organischer Verbindungen aus unorganischen Substanzen.

Berthelot (1) hat Mittheilungen gemacht über die Bildung von Kohlenwasserstoffen aus unorganischen Substanzen. Bei dem Ueberleiten einer Mischung von Schwefelkohlenstoff (2) und Schwefelwasserstoff oder Phosphorwasserstoff über Kupfer bei Dunkelrothglühhitze entstehen Wasserstoffgas, Sumpfgas C_2H_4, eine bemerkbare Menge von ölbildendem Gas C_4H_4 und eine Spur Naphtalin. Eine etwas gröfsere Menge ölbildendes Gas kann durch Einwirkung einer Mischung von Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und Kohlenoxyd auf Eisen erhalten werden. Das bei diesen Versuchen erhaltene Sumpfgas liefs sich durch die Anwendung von Lösungsmitteln isoliren; das ölbildende Gas wurde in Brom aufgefangen und aus der Verbindung mit Brom auf die unten angegebene Art rein entwickelt; aus dem ölbildenden Gas liefs sich ätherschwefels. Baryt (3), aus diesem benzoës. Aethyl und aus diesem Alkohol darstellen. — Ameisensäure (4) läfst sich durch Einwir-

(1) Compt. rend. XLIII, 236; Instit. 1856, 267; Ann. Ch. Pharm. C, 122; J. pr. Chem. LXX, 253; Chem. Centr. 1856, 705. — (2) Ueber die Einwirkung des Wasserstoffs im Entstehungszustand auf Schwefelkohlenstoff vgl. S. 294 f. — (3) Jahresber. f. 1855, 602. — (4) Jahresber. f. 1855, 500.

Künstliche Bildung organischer Verbindungen aus unorganischen Substanzen.

kung von Kohlenoxyd auf Kali erhalten. Bei der trockenen Destillation des ameisens. Baryts bilden sich Sumpfgas, ölbildendes Gas und Propylengas C_6H_6, und die beiden letzteren Kohlenwasserstoffe können nach vorgängiger Vereinigung mit Schwefelsäure (1) oder mit Wasserstoffsäuren (2) zu den entsprechenden Alkoholen umgewandelt werden. — Kohlenoxydgas und Sumpfgas, durch ein zum Dunkelrothglühen erhitztes Rohr geleitet, geben eine kleine Menge Propylengas (das Sumpfgas allein giebt unter denselben Umständen Nichts Aehnliches). — Nach dem Verhergehenden kann aus unorganischen Substanzen ölbildendes Gas und aus diesem kann Alkohol, aus diesem Essigsäure dargestellt werden. Essigs. Natron giebt bei trockener Destillation ölbildendes Gas (in geringer Menge), Propylen, Butylen C_8H_8 und etwas Amylen $C_{10}H_{10}$ (der in diesen verschiedenen Kohlenwasserstoffen enthaltene Kohlenstoff könne bis zu $1/_{20}$ von dem im essigs. Salz enthaltenen betragen). — Für die Reindarstellung der Kohlenwasserstoffe C_nH_n giebt Berthelot an, sie an Brom zu binden und die Bromverbindung zusammen mit Kupfer, Wasser und Jodkalium in einem zugeschmolzenen luftleeren Rohre auf 250° zu erhitzen, wo jene Kohlenwasserstoffe frei werden; lasse man das Kupfer weg, so erhalte man Kohlenwasserstoffe C_nH_{n+2}, aus $C_4H_4Br_2$ nämlich C_4H_6, aus $C_6H_6Br_2$ C_6H_8 u. s. w.

Typentheorie.

Als Gerhardt (3) die neuere Typentheorie aufstellte und durchzuführen begann, erschien der Satz als unzweifelhaft, dafs der Typus, auf welchen eine Verbindung zu beziehen sei, etwas für sie Wesentliches sei, und dafs also einer Verbindung nur Eine Formel beigelegt, sie nur auf Einen Typus bezogen werden könne. Demgemäfs wurde

(1) Jahresber. f. 1855, 602. 611. — (2) Berthelot giebt an, dafs das Propylen sich direct mit Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff zu den entsprechenden Propylätherarten vereinige. — (3) Jahresber. f. 1852, 431.

Typentheorie. für einzelne Verbindungen discutirt, welchem Typus sie angehören; für die Amide z. B. zwischen Gerhardt und Wurtz (1), ob sie als Verbindungen vom Typus Ammoniak oder als Verbindungen vom Typus Wasser zu betrachten seien. Gerhardt neigte später dazu hin, es als weniger wesentlich für eine Verbindung zu betrachten, auf welchen Typus man sie beziehe, und er sprach zuletzt aus (2), dafs man einer und derselben Verbindung mit gleichem Rechte verschiedene rationelle Formeln beilegen, sie mit gleichem Rechte auf verschiedene Typen beziehen könne. Nach der früheren Ansicht war für die verschiedenen Typen wirkliche Verschiedenheit in der inneren Constitution der auf sie zu beziehenden Verbindungen anerkannt; nach der neueren wäre die Aufstellung von Typen nur ein Mittel, dieFormeln der verschiedenen Verbindungen so zu schreiben, dafs gewisse Beziehungen zwischen den Verbindungen sich übersichtlicher darlegen lassen und dafs sich das chemische Verhalten derselben bei gewissen Vorgängen durch die dafür angenommenen rationellen Formeln in möglichst einfacher und anschaulicher Weise repräsentiren lasse. Nach der letzteren Auffassung kann eine Verbindung auf verschiedene Typen, mit verschiedenen rationellen Formeln, bezogen werden, je nachdem sich eine gewisse Zersetzungsweise z. B., oder das chemische Verhalten der Verbindung überhaupt in einem bestimmten Fall, durch Beilegung der einen oder der anderen rationellen Formel an sie in einfacherer Weise versinnlichen läfst. Bei chemischen Veränderungen, unter dem Einflufs verschiedenartiger Einwirkungen, scheint allerdings manchmal dieselbe Verbindung sich so verhalten zu können, wie wenn sie in einem Falle einem anderen Typus als in einem anderen zuzurechnen sei. Aber so lange eine Verbindung für sich existirt, ist

(1) Jahresber. f. 1858, 465 f. — (2) Traité de chimie organique IV, 576 ff.

Typentheorie.

die Annahme nicht zulässig, dafs in ihr die elementaren Atome bald in einer Weise, bald in einer anderen zu näheren Bestandtheilen gruppirt seien; für die Verbindungen, so lange sie im freien und unzersetzten Zustand existiren, findet eine gewisse Gleichgewichtslage der darin enthaltenen Atome statt, und für jede Verbindung ist in diesem Ruhezustand, im Princip, nur Ein Ausdruck der Lagerung der elementaren Atome, nur Eine rationelle Formel oder die Beziehung auf nur Einen Typus zulässig. Der Ansicht, einer und derselben Verbindung können mit gleichem Rechte verschiedene rationelle Formeln beigelegt werden und die Beziehung auf verschiedene Typen sei für sie statthaft, steht aufserdem entgegen, dafs alsdann die Verschiedenheiten isomerer Verbindungen weniger genügende Erklärung finden. Wenn z. B. die Aldehyde ebensowohl als auf den Typus Wasser $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$, wie auf den Typus Wasserstoff $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ beziehbar betrachtet werden und dem Propionsäure-Aldehyd $C_6H_6O_2$ z. B. die rationelle Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$ mit demselben Rechte zukäme, wie die Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}$, fehlt die Erklärung, worin sein Unterschied von dem Allyl-Alkohol $C_6H_6O_2$, welcher mit der rationellen Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$ dem Typus Wasser zugerechnet wird, eigentlich begründet ist. — H. Kopp (1) hat darauf aufmerksam gemacht, dafs, wenn man für die verschiedenen Typen wirkliche Verschiedenheit der inneren Constitution anerkennt und jede Verbindung, so lange sie mit den sie characterisirenden Eigenschaften besteht, als nur auf einen Typus beziehbar betrachtet, das spec. Volum der Verbindung (im flüssigen Zustande und bei dem Siedepunkte derselben) ein ganz objectives Merkmal abgeben kann, zu welchem Typus eine Verbindung zu

(1) In der S. 22 angef. Abhandl.

Typentheorie. rechnen sei. Es gründet sich diese Ansicht auf das S. 22 f. Besprochene, dafs das spec. Volum einer Verbindung nicht lediglich durch die empirische Formel derselben, sondern durch die rationelle Formel bedingt erscheint, und dafs dasselbe Element, je nach der Stelle an welcher es in einer chemischen Verbindung steht, verschiedene spec. Volume haben kann. Zu demselben Typus gehörige Verbindungen haben bei gleicher empirischer Formel, oder wenn die empirischen Formeln eine Vertretung von Kohlenstoff in der einen Verbindung durch eine äquivalente Menge Wasserstoff in der anderen andeuten, gleiches spec. Volum; zu verschiedenen Typen gehörige Verbindungen, deren empirische Formeln in denselben Beziehungen zu einander stehen, aber nicht. Kopp hat dies zunächst für Verbindungen von den Typen Wasserstoff und Ammoniak nachgewiesen, aber er betrachtet es als unzweifelhaft, dafs es auch für die Verbindungen, die den Typen Wasserstoff und Wasser angehören, der Fall sei; nach den von ihm gemachten Annahmen, welche spec. Volume den in flüssigen Verbindungen bei den Siedepunkten derselben enthaltenen Elementen beizulegen seien (S. 22), berechnet er z. B., dafs der Allylalkohol $\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix} O_2$ ein wesentlich anderes spec. Volum habe, als das des isomeren Propionsäure-Aldehyds oder des damit isomeren Acetons ist, und dafs, von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet, die erstere Verbindung nicht auf denselben Typus bezogen werden kann, zu welchem die letzteren gehören.

Betrachtungen organischer Verbindungen der Typentheorie entsprechend, und Darlegungen ihrer Ansichten, welche Radicale in diesen Verbindungen anzunehmen seien und welche Beziehungen zwischen verschiedenen Radicalen existiren, theilten W. Knop (1), P. J. van Kerckhoff (2)

(1) Chem. Centr. 1856, 81 u. 102, ferner 198. — (2) J. pr. Chem. LXIX, 81.

und H. L. Buff (1) mit. Ansichten über die Constitution der organischen Verbindungen, welche die Beziehungen der letzteren zu einander namentlich aus dem Standpunkt der Substitutionstheorie aufzufassen versuchen, veröffentlichte Blondeau (2). Bezüglich dieser Untersuchungen, für deren eingehende Besprechung die Mittheilung der zahlreichen Beispiele, auf welche sie sich stützen, nöthig wäre, müssen wir auf die Abhandlungen selbst verweisen.

Bildung der Chlor- und Bromverbindungen sauerstoffhaltiger Radicale.

Die Darstellung der Chlorverbindungen der in organischen Säuren enthaltenen sauerstoffhaltigen Radicale hatte Cahours (3) durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf die Säuren, Gerhardt (4) durch die Einwirkung von Phosphoroxychlorid oder von Dreifach-Chlorphosphor auf die Alkalisalze der Säuren realisirt. Béchamp (5) hat, im Anschlufs an seine Untersuchungen über die Einwirkung des Dreifach-Chlorphosphors auf s. g. einbasische Säurehydrate und Aetherarten derselben (6), Folgendes über die Darstellung jener Chlorverbindungen aus den Säurehydraten mittelst Dreifach-Chlorphosphor angegeben. Sei R ein solches sauerstoffhaltiges Radical (RO, HO also das Säurehydrat; RO die wasserfreie einbasische Säure, wenn die gewöhnlich für eine solche im freien Zustande angenommene Formel halbirt genommen wird), so wird das Mengenverhältnifs der Substanzen, die man auf einander einwirken lassen mufs, gegeben durch die, das Resultat des Vorgangs im Ganzen ausdrückende Formel :

$$A) \quad 2\,(RO,\,HO) + PCl_3 = ClH + PO_3,\,HO + 2\,RCl.$$

Die Einwirkung selbst gehe aber in zwei aufeinander folgenden Phasen vor sich :

(1) Ann. Ch. Pharm. C, 219; Chem. Gaz. 1856, 416; Phil. Mag. [4] XIII, 374; Sill. Am. J. [2] XXIII, 176; Instit. 1857, 217. — (2) J. pharm. [3] XXX, 8. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 532. 534. 535. 536. 538. — (4) Jahresber. f. 1852, 443 f. — (5) Compt. rend. XLII, 224; J. pr. Chem. LXVIII, 489; Chem. Centr. 1856, 236. — (6) Jahresber. f. 1855, 504. 604.

Bildung der Chlor- und Bromverbindungen sauerstoffhaltiger Radicale.

$$6\ (RO,\ HO) + PCl_3 = PO_3,\ 3\ HO + 3\ ClH + 6\ RO;$$
$$6\ RO + 2\ PCl_3 = 2\ PO_3 + 6\ RCl.$$

Bei Anwendung der durch die Gleichung *A* vorgeschriebenen Mengen erhält man die Chlorverbindung sehr leicht frei von Chlorphosphor und fast in der durch die Gleichung angedeuteten Quantität; der Rückstand besteht dann nur aus fester phosphoriger Säure. Zur Rechtfertigung der Ansicht, dafs die Einwirkung in den zwei angegebenen Phasen erfolge, führt Béchamp an, dafs auch die wasserfreie Essigsäure sich mit Dreifach-Chlorphosphor unter Bildung von Chloracetyl umsetzt, und zwar noch leichter, als das Essigsäurehydrat (in einer Mischung von wasserfreier Essigsäure und Essigsäurehydrat werde bei Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor zuerst die erstere zersetzt). — Der Dreifach-Bromphosphor verhält sich dem Dreifach-Chlorphosphor ganz entsprechend, und läfst bei der Einwirkung auf Säurehydrate Bromwasserstoff und die Bromverbindung des in der Säure enthaltenen sauerstoffhaltigen Radicals entstehen. — Auch das Phosphoroxychlorid wirkt auf die Hydrate der einbasischen Säuren ein, doch weniger energisch als das Fünffach-Chlorphosphor und wohl auch als der Dreifach-Chlorphosphor; der bei der Destillation bleibende Rückstand enthält dreibasische Phosphorsäure und Metaphosphorsäure :

$$6\ (RO,\ HO) + 3\ PO_2Cl_3 = PO_5,\ 3\ HO + 2\ PO_5 + 3\ ClH + 6\ RCl.$$

Béchamp giebt an, mittelst des Dreifach-Chlorphosphors und des Dreifach-Bromphosphors die Chlorverbindungen des Cinnamyls, Benzoyls, Valeryls, Butyryls, Propionyls und Acetyls, und die Bromverbindungen des Valeryls, Butyryls und Acetyls sehr leicht erhalten zu haben, d. h. solche Verbindungen, welche einen von dem des Chlor- oder des Bromphosphors hinlänglich verschiedenen Siedepunkt haben, um sie davon durch fractionirte Destillation trennen zu lassen. Man kann aber auch solche Verbindungen, welche einen dem der entsprechenden Phosphorverbindung nahe liegenden Siedepunkt haben (wie z. B.

Bildung der Chlor- und Bromverbindungen sauerstoffhaltiger Radicale.

das gegen 80° siedende Chlorpropionyl mittelst des bei 79° siedenden Dreifach-Chlorphosphors) in der angegebenen Weise darstellen, indem man das Säurehydrat (die Propionsäure) in geringem Ueberschusse anwendet, so dafs aller Chlorphosphor zersetzt wird; es scheine, dafs man bei wenig erhöhter Temperatur siedende Chlorverbindungen sauerstoffhaltiger Radicale von den entsprechenden Säurehydraten, ohne dafs Einwirkung erfolge, abdestilliren könne. — Etwas specieller giebt Béchamp für die Darstellung der Chlorverbindungen des Acetyls und des Valeryls an, das Säurehydrat und den Dreifach-Chlorphosphor nach den durch die Gleichung *A* gegebenen Verhältnissen in einer Retorte im Wasserbad zur Darstellung von Chloracetyl auf 40°, zur Darstellung von Chlorvaleryl auf 80° und dann auf 100° zu erwärmen, so lange Salzsäure entweicht, und sodann über freiem Feuer die Chlorverbindung abzudestilliren (bei Erhitzen nicht über 100° bleibe weifse phosphorige Säure im Rückstand, bei Erhitzen über 100° zersetze sich phosphorige Säure und rother Phosphor scheide sich aus) und dieselbe noch einmal zu rectificiren. Für das Chlorvaleryl fand er den Siedepunkt 115 bis 120° und das spec. Gew. 1,005 bei 6°. Für die Darstellung von Chlorcinnamyl oder Chlorbenzoyl sei die trockene Säure in einen Kolben zu bringen, die gehörige Menge Dreifach-Chlorphosphor zuzusetzen, der Kolben mit einem Kork mit fein ausgezogener Röhre zu schliefsen, allmälig auf 60 bis 120° zu erhitzen so lange Salzsäure entweicht, dann nach dem Erkalten die obere der zwei entstandenen Schichten, welche die Chlorverbindung des Radicals enthält, von der unteren (phosphorige Säure nebst rothem Phosphor enthaltenden) abzugiefsen und für sich zu rectificiren. — In ganz ähnlicher Weise, wie für die entsprechenden Chlorverbindungen, sei für die Darstellung von Bromacetyl (1), Brombutyryl und Brom-

(1) Diese Verbindung war schon durch Ritter (Jahresber. f. 1855, 504) dargestellt worden.

valeryl zu verfahren; über die Eigenschaften der so erhaltenen Verbindungen giebt Béchamp nichts Genaueres an, aufser dafs der Siedepunkt des Bromvaleryls gegen 143° liege.

Ueber neue Bildungsweisen und die Constitution der Aldehyde.

Piria und Limpricht haben, unabhängig von einander, dasselbe Verfahren aufgefunden, organische Säuren in ihre Aldehyde umzuwandeln, nämlich durch trockene Destillation äquivalenter Mengen der Kalksalze von einer organischen Säure und von Ameisensäure.

Für Piria's Versuche (1) war der Ausgangspunkt die weitere Verfolgung der von Mitscherlich aufgestellten Ansicht, die Benzoësäure und davon sich ableitende Verbindungen als gepaarte Verbindungen der Kohlensäure zu betrachten. Piria vergleicht :

C_2O_4 Kohlensäure (2-basisch); $C_2O_2(C_{12}H_5)_2$ Benzon (neutral);
$C_2O_3(C_{12}H_5)+HO$ Benzoësäure(1-basisch); $C_2O_2(H)(C_{12}H_5)$ Benzoylwasserstoff(neutral).

Bei gleichartiger Betrachtung des benzoës. und des ameisens. Kalks als

$$C_2O_3(C_{12}H_5), CaO \text{ und } C_2O_3(H), CaO$$

zeigt sich, dafs bei dem Austausch von 1 Aeq. Sauerstoff in der Atomgruppe $C_2O_3(C_{12}H_5)$ gegen 1 Aeq. Wasserstoff aus der Gruppe $C_2O_3(H)$ die erstere zu Benzoylwasserstoff, die letztere zu Kohlensäure würde. Dieser Austausch geht vor sich, wenn man ein inniges Gemenge von benzoës. und ameisens. Kalk in kleinen Portionen unter raschem Erhitzen destillirt; das Destillat enthält Benzoylwasserstoff, welchen man aus der übergegangenen braunen ölartigen Flüssigkeit durch Schütteln derselben mit einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefligs. Natron, Auswaschen der entstehenden krystallinischen Verbindung von Benzoylwasserstoff und zweifach-schwefligs. Natron mit Alkohol und Zersetzen der gereinigten Verbindung mittelst

(1) Cimento III, 126; im Ausz. Instit. 1856, 262; Ann. ch. phys. [3] XLVIII, 113; Ann. Ch. Pharm. C, 104; J. pr. Chem. LXX, 289.

Ueber neue Bildungsweisen und die Constitution der Aldehyde.

heifser Lösung von kohlens. Natron im reinen Zustande darstellen kann. In gleicher Weise wurde durch Destillation eines Gemenges von ameisens. und zimmts. Kalk Cinnamylwasserstoff, von ameisens. und aniss. Kalk Anisylwasserstoff erhalten. Saurer salicyls. Kalk $C_{14}H_5CaO_6$ gab mit ameisens. Kalk destillirt ein ölartiges Product, in welchem sich keine salicylige Säure (Salicylwasserstoff) auffinden liefs; Piria erinnert daran, dafs die salicylige Säure selbst auf den bei der Destillation entstehenden kohlens. Kalk einwirkt, und dafs unter diesen Umständen nothwendig eine secundäre Zersetzung eintreten mufs.

Limpricht (1) erinnert zunächst daran, dafs bei der trockenen Destillation vieler Salze der Säuren $C_nH_nO_4$ den Aldehyden ähnliche, aber doch nicht damit identische Verbindungen (Propylal, Butyral, Valeral z. B.) entstehen; ferner an die neueren Ansichten über die Constitution der Acetone und Aldehyde, wonach die ersteren ein Alkoholradical an der Stelle von Wasserstoff in den letzteren enthalten (Aceton der Essigsäure $\frac{C_4H_3O_2}{C_2H_3}$; Aldehyd $\frac{C_4H_3O_2}{H}$), und über die Bildung der Acetone, wonach 1 At. des gewöhnlichen Acetons z. B. aus 2 At. essigs. Salz entsteht, deren eines die sauerstoffhaltige Atomgruppe $C_4H_3O_2$, das andere die sauerstofffreie Atomgruppe C_2H_3 liefert; endlich an Williamson's (2) Versuch, wonach bei dem Erhitzen eines Gemenges von valerians. Kalk und essigs. Kalk ein Aceton $C_{12}H_{12}O_2 = \frac{C_{10}H_9O_2}{C_2H_3}$ entsteht. Er folgerte, dafs bei Anwendung von ameisens. Kalk an der Stelle von essigs. Kalk eine Verbindung entstehen mufs, welche H an der Stelle von C_2H_3 enthält, d. h. ein Aldehyd. Der Versuch bestätigte diese Folgerung. Ein Gemenge äquivalenter Mengen

(1) Ann. Ch. Pharm. XCVII, 368; im Ausz. J. pr. Chem. LXVIII, 159; Chem. Centr. 1856, 463; Ann. ch. phys. [3] XLVIII, 117; Cimento III, 241. — (2) Jahresber. f. 1851, 512.

Ueber neue Bildungsweisen und die Constitution der Aldehyde.

von trockenem ameisens. und essigs. Kalk giebt, in kleinen Portionen (bei Anwendung gröfserer Mengen treten brenzliche Producte auf) über freiem Feuer erhitzt, Aldehyd. Ebenso wurden durch Destillation von ameisens. Kalk mit propions. Baryt Propylaldehyd $C_6H_6O_2$ (die Analyse des zwischen 48 und 55° siedenden Products stimmte nur wenig mit dieser Formel), mit valerians. Kalk Valeraldehyd $C_{10}H_{10}O_2$, mit önanthyls. Kalk Oenanthol $C_{14}H_{14}O_2$, mit capryls. Kalk Caprylaldehyd $C_{16}H_{16}O_2$ erhalten (mit den drei letzteren Aldehyden wurden die krystallinischen Verbindungen mit saurem schwefligs. Natron dargestellt); mit myristins. und palmitins. Kalk liefsen sich in derselben Weise die entsprechenden Aldehyde nicht erhalten. Limpricht glaubt, dafs in den letzteren Fällen die Aldehyde bei der hohen Temperatur, die zur Zersetzung des Salzgemenges nöthig ist, nicht bestehen können; er bemerkt zugleich, dafs die Darstellung der Aldehyde nach diesem Verfahren nur selten vortheilhaft sein wird, da gleichzeitig brenzliche Producte in ziemlich bedeutender Menge auftreten.

Chiozza hatte früher (1) gefunden, dafs die Zimmtsäure sich zu Benzoësäure und Essigsäure spalten läfst. Er hat jetzt versucht (2), eine das Cinnamyl enthaltende Verbindung aus den in der Benzoësäure und der Essigsäure enthaltenen Atomgruppen darzustellen und die Hervorbringung des Cinnamylwasserstoffs in dieser Weise ist ihm gelungen (3). Wird eine Mischung von Aldehyd und Benzoylwasserstoff mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt und gelinde erwärmt, so färbt sie sich dunkelbraun, unter Verflüchtigung einer grofsen Menge Chlorwasserstoff und eines grofsen Theils des Aldehyds; nach einigen Minuten trübt

(1) Jahresber. f. 1853, 433. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCVII, 350; J. pr. Chem. LXVIII, 447; Chem. Centr. 1856, 209; Compt. rend. XLII, 222; Cimento III, 56. — (3) Ueber die künstliche Bildung von Zimmtsäure aus den in der Benzoësäure und der Essigsäure enthaltenen Atomgruppen vgl. bei Zimmtsäure.

Ueber neue Bildungsweisen und die Constitution der Aldehyde.

sich die Mischung durch Ausscheidung von Wassertröpfchen, und wenn sie nun der Destillation unterworfen wird, so geht zuerst unveränderter Benzoylwasserstoff und dann eine kleine Menge einer Flüssigkeit über, welche nach dem Reinigen durch wiederholte Rectification und Waschen mit alkalischen Lösungen die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Cinnamylwasserstoffs ergab. Chiozza vermuthet, dafs sich bei Einwirkung des Chlorwasserstoffs auf eins der Aldehyde zuerst eine Verbindung C_4H_3Cl oder $C_{14}H_5Cl$ bilde, welche dann auf das andere Aldehyd unter Bildung von Chlorwasserstoff und Cinnamylwasserstoff einwirke, und er bespricht, dafs hiernach in den Aldehyden sauerstofffreie Radicale (für das gewöhnliche Aldehyd z. B. die Constitution $\left.\begin{matrix}C_4H_3\\H\end{matrix}\right\}O_2$; vgl. S. 425) mit demselben Recht angenommen werden können, wie man nach anderen Verhaltungsweisen derselben darin sauerstoffhaltige Atomgruppen annimmt. Er glaubt übrigens, dafs es bei einer Wiederholung des Versuchs zweckmäfsig sei, Schwefelsäure an der Stelle der Salzsäure anzuwenden und die Einwirkung in verschlossenen Gefäfsen vor sich gehen zu lassen.

Früher (1) hatte Chiozza, der Ansicht folgend, dafs die Aldehyde sauerstoffhaltige Radicale in sich enthalten, sie aus den Chlorverbindungen dieser Radicale darzustellen gesucht, und seine Versuche schienen zu zeigen, dafs sich bei Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Wasserstoffkupfer Benzoylwasserstoff bilde. Versuche in ähnlicher Richtung sind nun von Kolbe (2) angestellt worden. Eine Umwandlung des Chlorbenzoyls in Benzoylwasserstoff durch Einwirkung von Zink und Salzsäure war, bei der leichten Zersetzung des Chlorbenzoyls durch Wasser, nicht zu

(1) Jahresber. f. 1853, 395 f. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCVIII, 344; Chem. Soc. Qu. J. IX, 266; im Ausz. J. pr. Chem. LXIX, 202; Chem. Centr. 1856, 586; Ann. ch. phys. [3] XLVIII, 189.

Ueber neue Bildungsweisen und die Constitution der Aldehyde.

erwarten; auch bei Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff auf ein Gemenge von granulirtem Zink und Chlorbenzoyl, wobei sich die Flüssigkeit bräunt und das Zink sich mit einer schwarzbraunen Kruste überzieht, war Benzoylwasserstoff unter den Producten nicht nachzuweisen. Wohl aber gelingt die Bildung dieser aldehydartigen Verbindung bei Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand auf Cyanbenzoyl, welches weniger leicht als das Chlorbenzoyl durch Wasser zersetzt wird. Wird in einer tubulirten Retorte Cyanbenzoyl mit Salzsäure übergossen, bis zum Schmelzen des ersteren erwärmt und nun granulirtes Zink zugesetzt, so hört die eintretende Gasentwickelung bald auf, namentlich wenn durch Bewegen der Masse das aufschwimmende Cyanbenzoyl mit dem Zink in Berührung gebracht wird; nach Zusatz von neuen Mengen Zink färbt sich das mit dem Metall in Berührung befindliche Cyanbenzoyl gelb, der Geruch nach Blausäure tritt auf und bei weiter vorschreitender Zersetzung tritt der Geruch nach Bittermandelöl deutlicher hervor. Gegen das Ende der Operation (für vollständige Umwandlung des Cyanbenzoyls zu Benzoylwasserstoff und Blausäure ist der Zusatz von ziemlich viel Zink nöthig) überzieht sich das Zink mit einer schmutzig-gelben schmierigen Masse, die mit überschüssiger Kalilösung erwärmt unter Ausscheidung von gelblich-rothen Oeltropfen zergeht, und bei der Destillation geht nun zuerst reiner Benzoylwasserstoff in beträchtlicher Menge über, während später das milchige Destillat das mit dem Benzoylwasserstoff isomere Benzoïn enthält; die beiden Körper wurden durch genaue Untersuchung der Eigenschaften und der Zusammensetzung nachgewiesen. Als in der Absicht, die Umsetzung des Benzoylwasserstoffs zu Benzoïn zu verhindern, eine Portion der gelben schmierigen Masse mit überschüssiger Kalkmilch nach Zusatz von Eisenvitriol destillirt wurde, enthielt das Destillat nur Spuren von Benzoylwasserstoff; Kolbe schliefst, die gelbe Masse enthalte den Benzoylwasserstoff nicht als

Ueber neue Bildungsweisen und die Constitution der Aldehyde.

blofsen Gemengtheil, sondern in einer chemischen Verbindung (vielleicht der von Völckel (1) beschriebenen Verbindung mit Blausäure), welche wohl durch heifse Kalilauge, aber nicht durch Kalkhydrat zersetzbar sei. — Langsamer, als in der vorhergehenden Weise, wird das Cyanbenzoyl durch gelindes anhaltendes Erwärmen mit metallischem Quecksilber und Salzsäure zu Blausäure und Benzoylwasserstoff umgewandelt; es bildet sich alsbald Quecksilberchlorür, und wenn zuletzt der Geruch des Cyanbenzoyls verschwunden ist, tritt auf Zusatz von Kalilauge der des Bittermandelöls deutlich hervor. — Die Rückbildung des Benzoylwasserstoffs aus Cyanbenzoyl betrachtet Kolbe als dafür sprechend, dafs der Benzoylwasserstoff eine analoge chemische Constitution besitze wie das Chlorbenzoyl und das Cyanbenzoyl, und er vergleicht diese Verbindungen unter sich und mit der Benzoësäure in folgender Weise :

Chlorbenzoyl	$(C_{12}H_5)C_2O_2$, Cl	Benzoylwasserstoff	$(C_{12}H_5)C_2O_2$, H
Cyanbenzoyl	$(C_{12}H_5)C_2O_2$, Cy	Benzoësäure	HO, $(C_{12}H_5)C_2O_2$, O.

Cyan. Cyanverbindungen.

C. Gianelli (2) hat durch Versuche nachgewiesen, dafs das Cyan in seiner wässerigen, alkoholischen und ätherischen Lösung unter Aufnahme der Elemente des Wassers zu Ammoniak und Oxalsäure, ohne Bildung von anderen Producten zerfällt. Verdünnte Säuren verhindern die freiwillige Zersetzung der Lösung des Cyans; bei 100° zersetzt das Cyan das Wasser unter Bildung von Blausäure und Cyansäure, welche letztere als Kohlensäure und Ammoniak auftritt; Paracyan scheint keine der des Cyans analoge Zersetzung zu erleiden.

(1) Pogg. Ann. LXII, 444; Berzelius' Jahresber. XXV, 687. — (2) Cimento III, 410.

Cyanursäure. An Krystallen von Cyanursäurehydrat, welche nur die Combination ∞P . 0P zeigten, fand Keferstein (1), nahe übereinstimmend mit Schabus (2), ∞P : ∞P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 77° 13', 0P : ∞P = 99°55', und daraus den Winkel der geneigten Axen = 73°52'.

Cyanmetalle. O. B. Kühn (3) hat eine Abhandlung über das chemische Verhalten der Cyanide geschrieben, in Betreff deren wir auf das Original verweisen.

C. Schulz (4) hat einige Verbindungen des Cyans mit den Metallen der alkalischen Erden, sowie einige Doppelverbindungen des Ferrocyankaliums untersucht.

Glüht man Ferrocyankaliumbaryum (wie man es durch Fällung von 2 Th. Blutlaugensalz mit 1 Th. Chlorbaryum erhält) bei Abschlufs der Luft, laugt den Rückstand aus und destillirt den gröfsten Theil der Flüssigkeit ab, so erhält man beim Erkalten reines, in Wasser ziemlich schwerlösliches Cyanbaryum, das aus der Luft rasch Kohlensäure aufnimmt. Cyanstrontium erhält man in ganz analoger Weise (aus Ferrocyankaliumstrontium, durch Kochen von Berlinerblau mit Strontianwasser bereitet) und ebenso Cyancalcium, welches in Würfeln krystallisirt, und Cyanmagnesium, welches weniger leicht durch Kohlensäure zersetzbar ist, als die vorhergehenden Salze.

Ferrocyanverbindungen. Erwärmt man den rothbraunen Niederschlag von Ferrocyankupfer ($FeCy_3, Cu_2$), welchen Blutlaugensalz in Kupferoxydsalzen erzeugt, mit Cyankaliumlösung (durch Vermischen von Blausäure und Kali erhalten), so erhält man unter Entwickelung von Cyan eine hellgelbe Lösung, aus welcher, wenn kein Ueberschufs von Cyankalium zugesetzt wurde, zuerst ein tiefrother Niederschlag und nach dessen Abfiltriren und längerem Stehen kleine dunkelrothbraune

(1) In der S. 19 angef. Abhandl. — (2) Jahresber. f. 1854, 375. — (3) Arch. Pharm. [2] LXXXVIII, 145. 273. — (4) J. pr. Chem. LXVIII, 257; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 673.

Ferrocyanverbindungen.

Krystalle sich abscheiden, die unter dem Mikroscop als quadratische Prismen erscheinen. Leichter erhält man diese Verbindung durch Eintröpfeln von Kupfervitriollösung in ein Gemisch von Cyankalium und Ferrocyankalium, Erwärmen und Stehenlassen. Die Krystalle sind, nach der Analyse von Schulz, Kupfereisencyanür-Kaliumeisencyanür $= 2\,Cu_2Cy, FeCy + 2\,KCy, FeCy + 3\,HO$, oder Ferrocyan-Kupferkalium $= FeCy_3, 2\,Cu_2 + FeCy_3, 2\,K + 3\,HO$. Die Krystalle verlieren bei 100° Wasser und werden schwarz; sie sind in Wasser, Aether und Alkohol unlöslich, aber löslich in Cyankalium; von kochendem Wasser werden sie unter Bildung von Blutlaugensalz zersetzt. Säuren scheiden weifses Kupfercyanür-Eisencyanür $2\,Cu_2Cy + FeCy$ ab, das an der Luft sogleich in Kupfercyanid-Eisencyanür $2\,CuCy, FeCy$ übergeht. Der oben erwähnte rothbraune Niederschlag, der sich bei der Darstellung der vorhergehenden Verbindung bei Anwendung einer geringeren Menge Cyankaliums ausscheidet, ist Kupfercyanideisencyanür-Kaliumeisencyanür $2\,CuCy, FeCy + 2\,KCy, FeCy + 2\,HO$. Mit Cyannatrium erhielt Schulz die entsprechenden Natriumverbindungen: $2\,Cu_2Cy, FeCy + 2\,NaCy, FeCy$ und $2\,CuCy, FeCy + 2\,NaCy, FeCy$. Mit Cyanammonium erhielt er einen scharlachrothen, krystallinischen, beim Trocknen dunkler werdenden Körper $= 2\,CuCy, FeCy + 2\,AmCy, FeCy$. — Kobalteisencyanür und Nickeleisencyanür lösen sich zwar leicht in Cyankalium auf, aber die Lösung liefert nur getrennte Krystalle von Kaliumkobaltcyanür oder Kaliumnickelcyanür neben Ferrocyankalium. Aehnlich verhält sich Silbereisencyanür. — Versetzt man eine verdünnte wässerige Lösung von 3 Aeq. Kupfervitriol und 1 Aeq. Eisenvitriol in der Art mit Ferrocyankalium, dafs ein Theil der Flüssigkeit noch unzersetzt bleibt, das Filtrat also noch bläulich erscheint, so erhält man einen tiefschwarzen, sehr voluminösen Niederschlag, der sich nur schwierig auswaschen läfst, an der Luft unveränderlich ist und auch nach dem Trocknen tief schwarz und ohne alle Krystalli-

sation ist. Er ist unlöslich in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren, zersetzbar durch Kali unter Bildung von Blutlaugensalz und Abscheidung von Kupferoxyd und Kupferoxydul, unveränderlich bei Behandlung mit Oxalsäure. Schulz schliefst hieraus, dieser Niederschlag sei eine dem Berlinerblau (3 FeCy + 2 Fe_2Cy_3) entsprechende Verbindung 3 FeCy + 2 (Cu_2Cy, CuCy); die Analyse entsprach annähernd dieser Formel + 4 At. Wasser.

Ferrocyankalium.

Chr. Grimm u. G. Ramdohr (1) haben gefunden, dafs bei der Darstellung von Kohlenoxyd nach dem Verfahren von Fownes (2), durch Erhitzen von 1 Th. fein gepulvertem Blutlaugensalz mit 9 Th. concentrirter Schwefelsäure, beim Beginn der Operation stets etwas Kohlensäure und schweflige Säure (auf 88,1 Volumprocente Kohlenoxyd 11,79 Volumprocente Kohlensäure und schweflige Säure), nach kurzer Zeit aber reines Kohlenoxydgas auftrete. Wenn die Mischung der Schwefelsäure mit dem Blutlaugensalz bis auf einen gewissen Grad erhitzt ist, den man leicht daran erkennen kann, dafs dieselbe im Kolben zu schäumen anfängt, so geht die Entwickelung des Kohlenoxydgases verhältnifsmäfsig lange Zeit von selbst vor sich. Hört die freiwillige Gasentwickelung auf und erhitzt man von neuem, so erhält man noch eine weitere Menge von Kohlenoxyd, aber mehr oder weniger mit schwefliger Säure verunreinigt. Anfangs entsteht im Kolben eine weifse, dem Blausäurerückstand (KCy, 2 FeCy) ähnliche Masse, die sich später klar löst, worauf eine Ausscheidung von weifsen, perlmutterglänzenden Blättchen erfolgt. Diese Krystallblättchen enthielten der Analyse zufolge 30,10 pC. Eisenoxyd, 61,70 Schwefelsäure und 8,54 Kali. Die Formel 2(Fe_2O_3, 3 SO_3) + KO, SO_3 verlangt 32,8 pC. Eisenoxyd, 57,4 pC. Schwefelsäure und 9,6 pC. Kali. Grimm und Ramdohr erhielten

(1) Ann. Ch. Pharm. XCVIII, 127; Chem. Gaz. 1856, 201; im Ausz. J. pr. Chem. LXVIII, 186. — (2) Ann. Ch. Pharm. XLVIII, 38.

aus einer halben Unze Blutlaugensalz etwa 250 Cubikzoll Kohlenoxyd, welches durch Kalilauge geleitet als rein zu betrachten ist.

Ferridcyankalium.

L. Playfair (1) erhielt durch Kochen von Ferrocyankaliumammonium ($FeCy_3$, 2 K + $FeCy_3$, 2 NH_4) mit fein zertheiltem Braunstein, unter Entwickelung von Ammoniak, Ferridcyankalium; bei lange fortgesetztem Kochen entstehe ein grüner Niederschlag. Playfair hält es für wahrscheinlich, das in Lösung befindliche Salz sei $Fe_2Cy_6, \left.\begin{matrix}2\,K\\ NH_4\end{matrix}\right\}$ und entstehe nach der Gleichung: $FeCy_3$, 2 K + $FeCy_3$, 2 NH_4 + 2 MnO_2 = $Fe_2Cy_6, \left.\begin{matrix}2\,K\\ NH_4\end{matrix}\right\}$ + NH_3 + HO + Mn_2O_3.

Eine Mischung von gleichen Aequivalenten Ferridcyankalium, Kalihydrat und Blausäure wird zuerst gelb, dann roth, fast schwarz und scheidet unter schwacher Gasentwickelung einen röthlich-schwarzen Niederschlag ab, am schnellsten wenn die Lösung warm und concentrirt war; eine verdünntere Lösung mufs bis zum Sieden erhitzt werden. Der Niederschlag ist in kaltem Wasser kaum, in alkalischem aber sehr leicht löslich; Säuren scheiden ihn wieder daraus ab. Er verliert bei 100° 10,5 pC. Wasser. Die Analyse ergab 38,95 bis 42,42 pC. Kohlenstoff, 41,62 bis 42,78 pC. Stickstoff und 3,2 bis 3,4 pC. Wasserstoff. Ein durch Chlorgas aus Cyankaliumlösung gefälltes ähnliches Product lieferte bei der Analyse 35,2 bis 36,2 pC. Kohlenstoff, 42,3 pC. Stickstoff und 3,0 bis 3,1 pC. Wasserstoff.

Verbindungen von Cyan mit Kupfer und Ammoniak.

L. Hilkenkamp (2) hat die von Liebig (3) beobachteten Verbindungen des Cyans mit Kupfer und Ammoniak

(1) Chem. Soc. Qu. J. IX, 128; im Ausz. J. pr. Chem. LXIX, 287. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCVII, 218; im Ausz. J. pr. Chem. LXVIII, 61; Chem. Centr. 1856, 805; Ann. ch. phys. [3] XLVII, 181. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCV, 118.

Verbindungen von Cyan mit Kupfer und Ammoniak.

analysirt. Sie werden in folgender Weise erhalten. Giefst man in wässerige Blausäure eine Lösung von Kupferoxydhydrat in Ammoniak, bis der Geruch des letzteren deutlich vorwaltet, erhitzt die klare, schwach gelb gefärbte Lösung zum Sieden und fügt dann noch unter fortdauerndem Erhitzen allmälig von der ammoniakalischen Kupferlösung hinzu, bis die dunkelblaue Farbe derselben nicht mehr verschwindet, so erscheinen nach einiger Zeit in der Flüssigkeit flimmernde Krystallblättchen. Filtrirt man nun, so erhält man beim Erkalten grüne rectanguläre Blättchen von ausgezeichnetem Glanze. Mit kaltem Wasser gewaschen und im Exsiccator über Chlorcalcium getrocknet entspricht ihre Zusammensetzung der Formel $2\ Cu_2Cy, CuCy + 2\ NH_3 + 2\ HO$. In kaltem Wasser ist diese Verbindung ganz unlöslich, von kochendem wird sie unter Bildung eines braunen Körpers zersetzt. Verdünnte Säuren scheiden weifses Kupfercyanür aus, das sich beim Erwärmen unter Blausäureentwickelung löst. Beim Uebergiefsen mit fixen kohlensauren oder ätzenden Alkalien werden die grünen Krystallblättchen schon in der Kälte blau. Erwärmt man die grünen Krystallblättchen mit gleichen Volumen nicht zu verdünnten ätzenden und kohlens. Ammoniaks, so erhält man eine blaue Lösung, die bei stundenlangem Kochen glänzende blaue Blättchen absetzt, welche nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser der Formel $2\ Cu_2Cy, CuCy + 2\ NH_3$ entsprechen. Sie sind also die vorhergehende Verbindung im wasserfreien Zustande. — Ueber die von Dufau dargestellten verwandten Verbindungen vergl. Jahresber. f. 1853, 402.

Platincyanverbindungen.

F. Weselsky (1) hat das Verhalten der Salpetersäure gegen Platincyanverbindungen von der Formel $RPtCy_2$ untersucht. Als Ausgangspunkt diente die Baryumverbindung

(1) Wien. Acad. Ber. XX, 282; im Ausz. J. pr. Chem. LXIX, 276; Chem. Centr. 1856, 779.

Platincyanverbindungen.

$BaPtCy_2$, welche nach Weselsky auf folgende Weise am leichtesten erhalten wird. Man zerreibt 2 Th. Platinchlorür und 3 Th. kohlens. Baryt mit Wasser, erhitzt dann mit 10 Th. Wasser nahe zum Sieden und leitet Blausäure in das Gemenge, so lange als sich Kohlensäure entwickelt. Aus dem heifsen Filtrat schiefst das Salz an, das durch viermaliges Umkrystallisiren zu reinigen ist. Aus der Baryumverbindung erhält man, entweder durch Doppelzersetzung mit schwefelsauren Salzen, oder durch Behandeln der kohlens. Salze mit Wasserstoffplatincyanür (welches leicht durch Zersetzung des Baryumplatincyanürs mittelst Schwefelsäure zu bereiten ist), die entsprechenden anderen Cyanüre. Behandelt man eins dieser Cyanüre mit Salpetersäure — am besten in der Art, dafs man die Verbindung mit $\frac{1}{8}$ (1 Aeq.) ihres Gewichts Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. zusammenreibt, nach 5 bis 6 Minuten zwischen Fliefspapier gut auspreſst, und dann aus möglichst wenig kaltem Wasser mehrmals umkrystallisirt, — so erhält man Platincyanverbindungen von der Formel $R_2Pt_2Cy_5$, n HO, welche alle mit Wasser farblose Lösungen geben, mit Ausnahme der Lithiumverbindung, deren Lösung gelblich ist. Auch in Alkohol sind sie löslich. Ihre Bildung erfolgt nach dem Schema : $3\ RPtCy_2 + 2\ NO_5 = R_2Pt_2Cy_5 + RO, NO_5 + PtCy + NO_4$. Stets wird hierbei Platincyanür ausgeschieden. Weselsky stellte in dieser Weise folgende Verbindungen dar: die *Kaliumverbindung* $K_2Pt_2Cy_5 + 6\,HO$ (Knop's Kaliumplatinsesquicyanür) in feinen, nicht bestimmbaren Nadeln mit kupferartigem Metallglanz, welche im durchgelassenen Lichte grün erscheinen. Sie werden, ohne Verlust des Metallglanzes, bei 180° dunkelgrün und bei 200° gelb. — Das der Kaliumverbindung sehr ähnliche *Ammoniumsalz*, $Am_2Pt_2Cy_5$, krystallisirt in dünnen, oft 6 Linien langen Nadeln von mehr goldgelbem Metallglanz; es wird bei 150° stahlgrün, unter theilweiser Zersetzung, bei 180 bis 190° citrongelb, und ist leichter in Wasser löslich, als das vorhergehende Salz. Das *Lithiumsalz*, $Li_2Pt_2Cy_5$, 6 HO,

Platincyanverbindungen.

ist noch leichter löslich in Wasser und in Alkohol; die *Magnesiumverbindung* $Mg_2Pt_3Cy_5$ + 14 HO ist eine schwärzlich violette, sammtartige, aus mikroscopischen Nadeln bestehende Masse. Ein gelbes Magnesiumplatincyanür, $MgPtCy_2$, 6 HO, dessen Bildung schon von Schafarik beobachtet wurde, erhält man nach Weselsky, wenn man eine heifs gesättigte wässerige Lösung des gewöhnlichen metallgrünen und rothen Magnesiumplatincyanürs bei 45 bis 50°, am besten in einem Luftbade, oder auch eine Lösung in absolutem Alkohol unter dem Exsiccator krystallisiren läfst. Man erhält dann mehrere Linien lange, eine Linie breite, citrongelbe, im auffallenden Lichte einen blauen Flächenschiller zeigende Blätter von obiger Zusammensetzung. — Ein rothes, auch schon von Quadrat beobachtetes, aber nicht weiter untersuchtes Wasserstoffplatincyanür von der Formel $HPtCy_2$, 5 HO erhält man durch Zerlegung von Baryum- oder Kaliumplatincyanür mit 1 Aeq. concentrirter Schwefelsäure, Behandeln mit einem Gemenge von Aether und Alkohol und Verdunstenlassen der Lösung im Exciccator. Es bilden sich 7 bis 8 Linien lange, ½ Linie dicke Krystalle von prächtig zinnoberrother Farbe mit blauem Flächenschiller auf den Prismenflächen, die senkrecht auf die Axe herrlich zinnoberroth erscheinen. An der Luft nehmen die Krystalle Wasser auf und erhalten damit das gewöhnliche Aussehen der Platinblausäure.

Cyanbaryumpalladium.

Das Cyanbaryumpalladium krystallisirt nach Keferstein (1) monoklinometrisch, mit den Flächen $\infty P . \infty P \infty . (\infty P \infty) . (P \infty)$, dem Verhältnifs der Orthodiagonale zur Klinodiagonale zur Hauptaxe = 1,1583 : 1 : 0,5625, dem Winkel der beiden letzteren Axen = 76° 22′, und den Neigungen $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 100°0′, $(P \infty):(P \infty)$ in demselben = 129°27′, $(P \infty): \infty P$ = 96° 23′. Die Krystalle sind unvollkommen spaltbar parallel 0 P.

(1) In der S. 19 angef. Abhandl.

Schwefelcyankalium.

Nöllner (1) hat die Beobachtung gemacht, dafs in einem Porcellantiegel schmelzendes Schwefelcyankalium nach einiger Zeit braungrün, zuletzt schön indigblau wird, nach dem Erkalten aber wieder weifs oder doch nur schwach gefärbt und wieder völlig in Wasser löslich ist.

Schwefelcyaneisen.

C. Claus (2) hat, als Nachtrag zu Meitzendorff's (3) Arbeit über die Schwefelcyanmetalle, die Untersuchung der Schwefelcyanverbindungen des Eisens ausgeführt. — *Eisenschwefelcyanür*, $FeCyS_2 + 3 HO$, scheidet sich aus einer im luftleeren Raum über Schwefelsäure verdampften Lösung von Eisendraht in möglichst concentrirter Schwefelblausäure in intensiv grünen, ziemlich grofsen schiefen rhombischen Prismen aus. Die Krystalle wie ihre Lösung färben sich an der Luft leicht roth, lösen sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, schmecken bitter, tintenhaft, und zerfallen beim Erhitzen in Schwefelkohlenstoff und Melloneisen. — *Eisenschwefelcyanid*, $Fe_2, 3 CyS_2 + 3 HO$, erhält man als dunkelbraunrothe, fast schwarze krystallinische Masse durch Verdunstung einer Lösung von frisch bereitetem Eisenoxydhydrat in concentrirter Schwefelblausäure über Schwefelsäure. Digerirt man ein Gemenge von 2 Aeq. wasserfreiem schwefels. Eisenoxyd und 1 Aeq. Schwefelcyankalium einige Zeit mit Weingeist und verdunstet die Lösung über Schwefelsäure, so erhält man kleine würfelförmige, tief dunkelschwarzrothe Krystalle von nicht deutlich ausgeprägter Form. Das Salz zersetzt sich erst bei längerem Aufbewahren und verhält sich beim Erhitzen wie das vorhergehende. Es ist leichtlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Letzterer entzieht es der wässerigen Lösung unter violett-purpurrother Färbung; im Lichte wird diese Lösung zu grünem Eisenschwefelcyanür reducirt. Eine concentrirte

(1) Pogg. Ann. XCVIII, 189; J. pr. Chem. LXVIII, 448. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCIX, 48; Chem. Gaz. 1856, 344; im Ausz. J. pr. Chem. LXX, 52; Chem. Centr. 1856, 730; Ann. ch. phys. [3] XLIX, 101. — (3) Pogg. Ann. LVI, 63.

Lösung des Salzes wird, analog dem Kupferschwefelcyanid, durch Verdünnen mit viel Wasser, nicht aber mit Alkohol, unter Entfärbung und Abscheidung einer hellgelben Verbindung zersetzt, welche Claus für eine basische Verbindung von Eisenoxyd mit einem Zersetzungsproduct des Schwefelcyans hält. Das farblose Filtrat enthält neben etwas freier Schwefelblausäure Blausäure und Schwefelsäure, als Hauptbestandtheil aber Eisenschwefelcyanür. Gleichwohl bleibt die Bildung des Eisenschwefelcyanids die beste Reaction auf Eisenoxyd, vorausgesetzt, dafs die Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert ist. In einer Flüssigkeit, welche $\frac{1}{1600000}$ Eisen als Oxyd enthält, kann die Reaction noch wahrgenommen werden, wenn man die Proberöhre der Länge nach auf einer weifsen Unterlage betrachtet. $\frac{1}{500000}$ Eisen giebt eine intensiv rosenrothe Färbung. Mehrbasische organische Säuren, auch Phosphorsäure bewirken Entfärbung. — *Kobaltschwefelcyanür*, Co, CyS_2, erhielt Claus in schönen dunkelvioletten Prismen. — Die von Buckton (1) beschriebenen Platinschwefelcyanverbindungen will Claus als Verbindungen zweier Schwefelcyanverbindungen betrachtet wissen.

Schwefelcyankobalt.

Schwefelcyansilber.

Vermischt man, nach Göfsmann (2), eine mäfsig concentrirte Auflösung des Doppelsalzes von Schwefelcyanammonium (oder Schwefelcyankalium) und Schwefelcyansilber mit wässerigem Ammoniak, so erfüllt sich die Flüssigkeit nach und nach mit perlmutterglänzenden, farblosen Blättchen von Schwefelcyansilber. Uebergiefst man ein Stückchen der zur Trockne verdampften Doppelverbindung mit verdünntem Ammoniak, so wird die Verbindung vorübergehend in eine amorphe, dem Chlorsilber ähnliche Masse verwandelt, und wenige Augenblicke nachher ist das Glas mit dem schönsten Krystallbrei erfüllt. Salzsäure wirkt

(1) Jahresber. f. 1854, 379. — (2) Ann. Ch. Pharm. C, 76; J. pr. Chem. LXX, 245; Chem. Centr. 1857, 30; Ann. ch. phys. [3] XLIX, 375.

dem Ammoniak ähnlich, nur zerfallen die Krystalle bald zu einem körnigen Pulver. Wie schon Hull (1) für das Kaliumdoppelsalz nachgewiesen hat, so zerfällt auch das Schwefelcyanammonium-Schwefelcyansilber durch Wasser vollständig unter Abscheidung von körnigem Schwefelcyansilber. Frisch gefälltes Silberoxyd löst sich, in gelinder Wärme mit Schwefelcyanammonium digerirt, unter Ammoniakentwickelung nach und nach auf. Die Flüssigkeit, welche stets einen Ueberschufs von Schwefelcyanammonium enthält, läfst auf Zusatz von Ammoniak oder Salzsäure ebenfalls krystallisirtes Schwefelcyansilber fallen.

Platinschwefelcyankalium.

Die carminrothen sechsseitigen Blättchen von Platinschwefelcyanid-Kalium, K, Pt 3 CyS_2 oder $KCyS_2$, Pt 2 CyS_2 (2) sind nach Keferstein (3) Abschnitte eines regulären Octaëders parallel einer Fläche desselben, meistens mit durch ∞ O abgestumpften Kanten.

Säuren und dahin Gehöriges. Oxalsäure.

J. W. Slater (4) hat das Verhalten der Oxalsäure zu mehreren Salzen untersucht. Oxalsäurelösung zersetzt das Fluorcalcium leicht, unter Entwickelung von Fluorwasserstoff. Sie zersetzt die phosphors. Salze von Eisen, Silber, Zink und Kupfer und die arsens. Salze von Eisen, Silber und Kupfer, unter Freimachung der Phosphor- oder Arsensäure. Sie löst Schwefeleisen und Schwefelmangan, aber nicht die Schwefelverbindungen von Zink, Cadmium, Uran, Kobalt, Quecksilber oder Kupfer. Sie zersetzt die meisten chroms. Salze, aber die freiwerdende Chromsäure wird namentlich bei dem Erwärmen zersetzt; chroms. Zinkoxyd wird zuerst unter gelber Färbung gelöst, aber nach einiger Zeit und namentlich bei dem Erwärmen scheidet sich oxals.

(1) Jahresber. f. 1850, 363. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1854, 380. — (3) In der S. 19 angef. Abhandl. — (4) Chem. Gaz. 1856, 130; J. pr. Chem. LXVIII, 250.

Oxalsäure. Zinkoxyd aus und oxals. Chromoxyd bleibt in Lösung; die chroms. Salze von Baryt, Wismuth-, Quecksilber- und Bleioxyd werden durch Oxalsäure sogleich ohne vorgängige Lösung zersetzt; scharf getrocknetes chroms. Bleioxyd wird durch Oxalsäure kaum angegriffen. Antimonchlorid wird durch concentrirte Oxalsäurelösung zersetzt; der Niederschlag ist frei von Chlor und wird durch siedendes Wasser nur sehr langsam zersetzt. Fein gepulvertes Glas wird durch Oxalsäure rasch angegriffen, unter Entziehung von Kalk und Alkali und Ausscheidung von Kieselerde, die in Oxalsäure unlöslich ist. Auch viele Mineralien werden durch Oxalsäure angegriffen, und Slater glaubt, dafs die in Flechten gebildete Oxalsäure zur Zersetzung von Felsarten wesentlich beitragen könne.

Souchay und Lenfsen (1) haben mehrere oxals. Salze der Alkalien und alkalischen Erden untersucht. Für das neutrale *oxals. Natron* fanden sie, dafs seine Reindarstellung am besten gelingt, wenn man der siedenden, fast gesättigten Lösung der Oxalsäure die heifse Lösung des kohlens. Natrons so lange zusetzt, bis die Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagirt; schon in der Siedehitze scheidet sich das Salz als weifses sandiges Pulver aus; es löst sich in 31,1 Th. Wasser von 15°,5, in 15,8 Th. siedenden Wassers, und ist unlöslich in Aether und Weingeist; lufttrocken ist es 2 NaO, C_4O_6, ein krystallwasserhaltiges Salz liefs sich nicht darstellen. Das saure oxals. Natron — am einfachsten erhalten durch genaues Sättigen einer abgemessenen Menge Oxalsäurelösung mit kohlens. Natron, Zusatz einer gleichen Menge derselben Oxalsäurelösung und Krystallisirenlassen — bildet kleine harte luftbeständige Krystalle, die sich in 60,3 Th. Wasser von 15°,5, in 4,7 Th. siedenden Wassers lösen (die letztere Lösung kann bei

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIX, 31; im Ausz. J. pr. Chem. LXX, 56; Chem. Centr. 1856, 641.

ruhigem Erkalten übersättigt bleiben) und, übereinstimmend mit Bérard's und Graham's Angaben, NaO, HO, $C_4O_6 + 2 HO$ sind (über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur verliert das Salz kein Wasser, bei 100° entweicht das Krystallisationswasser, bei 160° Oxalsäurehydrat). Ein Natronsalz mit gröfserem Säuregehalt liefs sich nicht darstellen, auch keine Doppelsalze von oxals. Natron oder Kali mit oxals. Ammoniak. — Der aus Chlorbaryum durch oxals. Ammoniak kalt gefällte *oxals. Baryt* ist, wie schon früher gefunden wurde, 2 BaO, $C_4O_6 + 2 HO$; er bildet ein weifses lockeres, aus mikroscopischen Nadeln bestehendes Pulver, welches, frisch gefällt, sich in 2590 kalten und in 2500 Th. heifsen Wassers löst, leichter in chlorammoniumhaltigem, noch leichter in Essigsäure enthaltendem Wasser und am reichlichsten in wässeriger Oxalsäure. Bei 100° wird es zu 2 BaO, $C_4O_6 + HO$, welche letztere Zusammensetzung auch das Salz hat, welches man durch Fällen von Chlorbaryumlösung mit oxals. Ammoniak in der Siedehitze und längeres Kochen des Niederschlags in der Flüssigkeit erhält; ebenso dasjenige, welches nach Wicke's (1) Verfahren, durch langsamen Zusatz einer Lösung von 2 Th. Oxalsäure zu einer concentrirten kalten Lösung von 25 Th. krystallisirtem Chlorbaryum, als ein aus mikroscopischen Säulchen bestehender Niederschlag erhalten wird. Saurer oxals. Baryt (2) krystallisirt aus der Lösung des neutralen Salzes in concentrirter heifser Oxalsäurelösung in schönen Krystallen, oder nach Zusatz der Lösung von 1 Aeq. (122 Th.) krystallisirten Chlorbaryums zu der von 2 Aeq. (126 Th.) krystallisirter Oxalsäure in zarten glänzenden Nadeln; es wurde dafür die schon früher gefundene Zusammensetzung BaO, HO, $C_4O_6 + 2 HO$ bestätigt (bei 100° entweicht Ein,

(1) Jahresber. f. 1854, 386. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 462; f. 1854, 386.

Oxalsäure. bei 125° das zweite Aeq. Krystallwasser, bei 140° beginnt die Verflüchtigung von Oxalsäure); die Krystalle brauchen das 392fache Gewicht Wasser von 17° zur Lösung und werden durch heifses Wasser unter Bildung von neutralem Salz zersetzt (auch Weingeist schlägt aus der wässerigen Lösung neutrales Salz nieder). — *Oxals. Magnesia,* dargestellt durch Neutralisiren von Oxalsäure mit reiner kohlens. Magnesia und Auswaschen mit kaltem Wasser (der aus oxals. Kali durch ein Magnesiasalz gefällte Niederschlag ist immer kalihaltig), ist ein feines weifses sandiges Pulver, 2 MgO, C_4O_6 + 4 HO, welches sich in 1500 Th. Wasser von 16° und in 1300 Th. siedenden Wassers löst, bei 100° nur 1,5 pC. Wasser verliert, auch bei 140° noch kein ganzes Aeq. Wasser abgiebt, bei 150° aber, jedoch unter Bräunung und theilweiser Zersetzung, wasserfrei wird. Ein saures oxals. Salz der Magnesia scheint nicht zu existiren. Aus einer bei Siedehitze mit frisch gefällter oxals. Magnesia gesättigten Lösung von neutralem oxals. Kali krystallisirt nach dem Erkalten ein Doppelsalz in milchweifsen Krystallkrusten, mit der schon von Kayser gefundenen Zusammensetzung KO, MgO, C_4O_6 + 6 HO (bei 100° entweichen 4 HO). Ein Doppelsalz von oxals. Magnesia und oxals. Natron scheint nicht zu existiren. Eine concentrirte Lösung von Chlormagnesium giebt mit oxals. Ammoniak bald eine Fällung von oxals. Magnesia, welcher stets geringe Mengen eines Magnesia-Ammoniak-Doppelsalzes beigemischt sind. Eine verdünnte Lösung von Chlormagnesium aber giebt nach Zusatz von oxals. Ammoniak und zweckmäfsig auch etwas Aetzammoniak bei längerem Stehen Krystallrinden, welche aus oxals. Magnesia-Ammoniak und oxals. Ammoniak in wechselnden Aequivalentverhältnissen, je nachdem die Magnesia oder das oxals. Ammoniak vorherrschte, bestehen, und sich in Wasser unter Ausscheidung von oxals. Magnesia lösen; Souchay und Lenfsen erhielten Verbindungen :

Oxalsäure.

$2\ (MgO, NH_4O, C_4O_6) + 5\ (2\ NH_4O, C_4O_6) + 18\ HO,$
$5\ (MgO, NH_4O, C_4O_6) + 4\ (2\ NH_4O, C_4O_6) + 24\ HO$
$1\ (MgO, NH_4O, C_4O_6) + 2\ (2\ NH_4O, C_4O_6) + 8\ HO,$
$1\ (MgO, NH_4O, C_4O_6) + 3\ (2\ NH_4O, C_4O_6) + 8\ HO;$

eine Verbindung mit der durch Brandes angegebenen Zusammensetzung $(MgO, NH_4O, C_4O_6) + (2\ MgO, C_4O_6) + 2\ HO$ liefs sich aber nicht erhalten.

Das *oxals. Lithion* erhielten Souchay und Lenfsen (1) nach dem Sättigen einer heifsen Lösung von Oxalsäure mit kohlens. Lithion, wo es sich bei dem Erkalten der Flüssigkeit in undeutlichen warzenförmigen Krystallen ausscheidet, wasserfrei; diese lufttrockenen Krystalle und das aus der Lösung derselben (1 Th. Salz braucht 13,1 Th. Wasser von 19°,5) in Wasser bei dem Verdunsten oder auf Zusatz von Weingeist sich ausscheidende Salz ergaben die Zusammensetzung $2\ LiO, C_4O_6$ (Rammelsberg hatte die Zusammensetzung $2\ LiO, C_4O_6 + HO$ angegeben). Für das saure oxals. Lithion wurde die von Rammelsberg gefundene Zusammensetzung $LiO, HO, C_4H_6 + 2\ HO$ bestätigt; dieses Salz löst sich in 12,8 Th. Wasser von 17°, giebt bei 100° 2 HO ab und läfst bei 160° Oxalsäurehydrat entweichen. Ein Salz mit gröfserem Säuregehalt liefs sich eben so wenig, wie ein Magnesia - Lithion - Doppelsalz, erhalten.

Für den aus Kalklösungen durch oxals. Alkalien gefällten und bei mäfsiger Wärme getrockneten *oxals. Kalk* (2) hatten Thomson, F. C. Vogel und Graham die Zusammensetzung $2\ CaO, C_4O_6 + 4\ HO$ angegeben; für den in Pflanzenzellen ausgeschiedenen, in quadratischen Formen krystallisirten oxals. Kalk hatte Lehmann (3) die Zu-

(1) Ann. Ch. Pharm. C, 308; im Ausz. J. pr. Chem. LXX, 356. — (2) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., IV, 838 f. — (3) Lehrb. d. physiol. Chem., 2. Aufl., I, 46.

Oxalsäure. sammensetzung 2 CaO, C_4O_6 + 2 HO angegeben, und dieselbe Zusammensetzung war von Sandall für natürlich vorkommenden, nach Brooke monoklinometrisch krystallisirten oxals. Kalk gefunden worden. — Nach E. E. Schmid (1) ist der durch Mischung neutraler Lösungen von Chlorcalcium und oxals. Kali gefällte oxals. Kalk nach längerem Trocknen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur oder nach kürzerem Trocknen im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure 2 CaO, C_4O_6 + 2 HO. Der so erhaltene Niederschlag zeigte auch bei 300facher Vergröfserung noch nicht eckige Begrenzungselemente; der durch langsames Zutretenlassen einer Lösung von oxals. Kali zu einer Chlorcalciumlösung allmälig entstehende Niederschlag zeigte unter dem Mikroscop aus klinometrischen Tafeln zusammengesetzte Dendriten und gröfsere Blättchen, und wurde nach seiner Zusammensetzung als ein Gemenge von 2 CaO, C_4O_6 + 4 HO und 2 CaO, C_4O_6 + 2 HO betrachtet. Aus der Lösung des oxals. Kalks in heifser Salpetersäure krystallisirt wieder oxals. Kalk (erst aus den späteren Mutterlaugen freie Oxalsäure) in monoklinometrischen Blättchen, welchen Salpetersäure hartnäckig anhängt und die die Zusammensetzung 2 CaO, C_4O_6 + 2 HO haben. Eben solche Krystalle schieden sich aus der Lösung des oxals. Kalks in heifser Salzsäure aus; das von Fritzsche unter diesen Umständen erhaltene Salz 2 CaO, C_4O_6 + 2 CaCl + 14 HO erhielt Schmid nicht. — Für die quadratischen Krystalle des oxals. Kalks, welche in Pflanzen (Mamillaria quadrispina, Cereus senilis, Melocactus macroacanthus u. a.) ausgeschieden wurden, fand Schmid die Zusammensetzung 2 CaO, C_4O_6 + 6 HO, und dafs dieselben langsam beim Liegen an der Luft, rascher im luftverdünnten Raume $^2/_3$ ihres Wassergehaltes verlieren. Lehmann's Angabe, dafs solche quadratische Krystalle durch Mischung verdünnter Lösun-

(1) Ann. Ch. Pharm. XCVII, 225; im Ausz. J. pr. Chem. LXVIII, 89.

gen von Kalksalzen und oxals. Alkalien erhalten werden, fand Schmid nicht bestätigt. Oxalsäure.

Souchay und Lenfsen (1) fanden, dafs der lufttrockene oxals. Kalk bald 2, bald 6 Aeq. Wasser enthalten kann und dafs der bei 100° getrocknete stets 2 Aeq. Wasser enthält (von diesen beiden Aeq. Wasser entweicht eins bei 180°, das andere erst weit über 200°; die zwei Aeq. Wasser werden von dem wasserfreien Salz an der Luft begierig wieder angezogen); aber ein Salz mit 4 Aeq. Wasser liefs sich nicht erhalten. Wird der oxals. Kalk bei Siedehitze durch Mischung der Lösungen von Chlorcalcium und von oxals. Ammoniak gefällt, so hat er immer die Zusammensetzung 2 CaO, C_4O_6 + 2 HO, und dieselbe Zusammensetzung hat der in der Kälte bei Anwendung concentrirter Flüssigkeiten (gleichgültig ob neutraler oder alkalischer) gefällte; der bei Anwendung verdünnter Flüssigkeiten in der Kälte gefällte oxals. Kalk ist aber stets ein Gemenge von 2 CaO, C_4O_6 + 2 HO und 2 CaO, C_4O_6 + 6 HO. Auf Zusatz von wenig Chlorcalcium zu einer kalt gesättigten Lösung von Oxalsäure scheidet sich rasch ein aus mikroscopischen krystallinischen Blättchen bestehender Niederschlag 2 CaO, C_4O_6 + 2 HO aus, und ein schleimiger, unter dem Mikroscop als verworrene krystallinische Masse erscheinender Niederschlag von derselben Zusammensetzung setzt sich nach Zusatz von wenig Oxalsäure zu einem grofsen Ueberschufs einer Chlorcalciumlösung ab; aber nach dem Zusatz von wenig Chlorcalcium zu einer sehr verdünnten Oxalsäurelösung entsteht nach einiger Zeit ein Niederschlag, welcher um so mehr quadratische Krystalle 2 CaO, C_4O_6 + 6 HO neben monoklinometrischen 2 CaO, C_4O_6 + 2 HO enthält, um je verdünnter die Oxalsäurelösung war. Wird oxals. Kalk in warme Salzsäure von 1,10 oder gröfserem spec. Gew. eingetragen,

(1) In der S. 449 angef. Abhandl.

Oxalsäure: so erhält man bei dem Erkalten Doppelsalze von oxals. Kalk und Chlorcalcium (Souchay und Lenfsen erhielten die Verbindung 2 (2 CaO, C_4O_6) + CaCl + 27 HO in schuppenförmigen Krystallmassen; Fritzsche's Verbindung 2 CaO, C_4O_6 + 2 CaCl + 14 HO erhielten sie in wiederholten Versuchen nicht); wird oxals. Kalk in verdünntere Salzsäure bei 100° bis zur Sättigung eingetragen, so giebt die erkaltende Lösung mikroscopische monoklinometrische Krystalle 2 CaO, C_4O_6 + 2 HO; wird oxals. Kalk in verdünntere Salzsäure nicht bis zur Sättigung eingetragen, so giebt die Lösung nach langem Stehen quadratische Krystalle 2 CaO, C_4O_6 + 6 HO. Das Verhalten des oxals. Kalks zu Salpetersäure fanden Souchay und Lenfsen ganz analog dem zu Salzsäure, mit Ausnahme, dafs der oxals. Kalk in concentrirter Salpetersäure unlöslich ist und somit auch kein Doppelsalz von oxals. Kalk mit salpeters. Kalk existirt. Der oxals. Kalk ist unlöslich in heifsen concentrirten Lösungen von Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium, Chlorbaryum, Chlorcalcium und Chlorstrontium, aber in erheblicher Menge löslich in den heifsen Lösungen der Salze, deren Metalle in die s. g. Magnesiumgruppe gehören, und aus diesen Lösungen wird er durch einen Ueberschufs von oxals. Alkali wieder niedergeschlagen.

Nach Neubauer (1) löst sich der oxals. Kalk in erheblicher Menge, namentlich bei dem Erwärmen, in reiner Phosphorsäure auf. Wird eine solche Lösung mit Wasser stark verdünnt, so bleibt sie bei Gehalt an hinlänglich viel Phosphorsäure klar; wird nun behutsam Natronlösung zugesetzt, bis der sich bildende Niederschlag nur noch langsam wieder verschwindet, und die Flüssigkeit ruhig stehen gelassen, so krystallisirt innerhalb 24 Stunden ein grofser Theil des oxals. Kalks in quadratischen Pyramiden; die

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIX, 228; J. pr. Chem. LXIX, 479; Chem. Centr. 1856, 784.

Mutterlauge giebt auf abermaligen Zusatz von Natron neue Krystallisationen von oxals. Kalk.

Oxalsäure.

Ueber die Zersetzung der Oxalsäure bei dem Erhitzen mit Glycerin vgl. bei Ameisensäure.

Nach P. J. van Kerckhoff (1) geht bei dem Erhitzen einer wässerigen Lösung von Oxalsäure auf 100°, wo die Flüssigkeit noch nicht ins Kochen kommt, mit dem Wasser etwas Oxalsäure über.

Oxaminsäure.

P. J. Engström (2) hat mehrere Salze der *Oxaminsäure* untersucht. Das Kalisalz läfst sich in der Art darstellen, dafs man krystallisirtes oxals. Kali-Ammoniak bei 230° erhält, bis die zuerst entweichende Masse wieder fest geworden ist; aus der bräunlichen Lösung des Rückstandes in Wasser fällt man zweckmäfsig mittelst Chlorbaryum das Barytsalz, löst dieses durch Behandlung mit siedendem Wasser (wo etwa unzersetzt gebliebene Oxalsäure als oxals. Baryt zurückbleibt) und stellt durch Zersetzung des oxamins. Baryts mit löslichen schwefels. Salzen die entsprechenden oxamins. Salze dar. Das Kalisalz scheidet sich aus concentrirten Lösungen in langen seideglänzenden Nadeln, $KO, C_4H_2NO_5 + 2 HO$, aus (bei 100° wird das Salz wasserfrei), die in Wasser sehr leicht, in Alkohol weniger leicht löslich sind. Das Natronsalz wurde in Gruppen mikroscopischer vierseitiger Prismen erhalten, die leicht verwittern und zwischen Papier geprefst die Zusammensetzung $NaO, C_4H_2NO_5 + HO$ (mit 7,5 pC. Wasser) ergaben; das aus heifser Lösung krystallisirende Natronsalz enthielt hingegen nur 2,3 pC. Wasser; bei freiwilligem Verdunsten der Lösung wurde das Salz auch mit 10,8 pC. Wasser erhalten, entsprechend $2 (NaO, C_4H_2NO_5) + 3 HO$. Das Ammoniaksalz krystallisirt aus der heifsen Lösung in wasserfreien Prismen, in niedriger Temperatur in Körnern

(1) J. pr. Chem. LXIX, 50. — (2) Aus Oefvers af Akad. Förhandl. 1855, Nr. 6, 305 in J. pr. Chem. LXVIII, 433; Chem. Centr. 1856, 721.

Oxaminsäure. NH_4O, $C_4H_2NO_5 + 3 HO$; auch ein Salz mit 2 HO scheine zu existiren. Das Magnesiasalz krystallisirt in kleinen, aus feinen Nadeln zusammengesetzten Körnern, MgO, $C_4H_2NO_5 + 3 HO$, welche in 54,7 Th. Wasser von 14° und in 4,98 Th. siedenden Wassers löslich sind. Das Barytsalz, aus der nach Balard's (1) Verfahren bereiteten und mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure oder aus der wie S. 453 angegeben dargestellten Lösung des Kalisalzes durch Chlorbaryum gefällt und aus Wasser umkrystallisirt (bei der letzteren Bereitungsweise ist Entfärben der Lösung mittelst Thierkohle nöthig), bildet luftbeständige vierseitige Prismen BaO, $C_4H_2NO_5 + 3 HO$; es wird bei 210° wasserfrei; das wasserfreie Salz löst sich bei 13° in 537, bei 100° in 25,6 Th. Wasser. Das nach denselben Weisen dargestellte Kalksalz krystallisirt in mikroscopischen quadratischen Prismen CaO, $C_4H_2NO_5 + 4 HO$, und wird bei 100° nahezu wasserfrei; das wasserfreie Salz löst sich in 638 Th. Wasser von 13° und in 24,6 Th. siedenden Wassers.

(Camphersäure.) Phoron. Gerhardt und Lies-Bodart hatten früher (2) bei der Destillation des camphers. Kalks eine als *Phoron* bezeichnete Flüssigkeit $C_{18}H_{14}O_2$ erhalten. Ueber die Bildung dieser Verbindung auch aus anderen Substanzen hat Lies-Bodart (3) jetzt einige Mittheilungen gemacht, die an dieser Stelle besprochen werden mögen. Ein Oel von dem Geruch und der Zusammensetzung des Phorons erhielt er einmal bei der Destillation der aus dem Safte reifer Vogelbeeren (die nur wenig Aepfelsäure enthielten) dargestellten syrupartigen Substanz mit Kalk; eine Wiederholung des Versuchs mit eben so reifen Vogelbeeren in einem anderen Jahre gab aber nicht dasselbe Resultat. Zur Entscheidung, ob das Phoron aus dem Zucker der Vogelbeeren sich gebildet habe, destillirte Lies-Bodart einen dicken Syrup

(1) Ann. ch. phys. [3] IV, 93; Berzelius' Jahresber. XXII, 80. — (2) Jahresber. f. 1849, 312. — (3) Compt. rend. XLIII, 394; Ann. Ch. Pharm. C, 352; Chem. Centr. 1856, 797.

(Camphersäure.) Phoron.

von Krümelzucker mit Kalk, und erhielt ein nach Phoron riechendes Oel, das durch fractionirte Destillation in einen hellgelben, bei 86° zum Sieden kommenden Bestandtheil von der Zusammensetzung des Metacetons (1) und einen an der Luft sich rasch bräunenden, bei 208° zum Sieden kommenden Bestandtheil von der Zusammensetzung des Phorons zerlegt wurde; er leitet hiernach die Entstehung des Phorons aus dem Zucker ab, und erklärt sie durch die Gleichung : $C_{24}H_{24}O_{24} = C_{18}H_{14}O_2 + 6\ CO_2 + 10\ HO$. Das in der letzteren Art erhaltene Phoron gab bei Einwirkung von Phosphorchlorid PCl_5 eine als *Chlorphoryl* bezeichnete, angenehm riechende, gegen 175° siedende ölartige Flüssigkeit von geringerem spec. Gew. als das des Wassers und der Zusammensetzung $C_{18}H_{13}Cl$ (als diese Chlorverbindung in Alkohol gelöst und mit Ammoniakgas gesättigt in einer zugeschmolzenen Röhre erhitzt wurde, schied sich eine geringe Menge einer krystallinischen Substanz ab, welche Lies-Bodart als $C_{18}H_{15}N, HCl = C_{18}H_{13}Cl + NH_3$ betrachtet); bei der Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure gab es ein farbloses, das Licht stark brechendes, angenehm riechendes, zwischen 150 und 160° siedendes Destillat von der Zusammensetzung des Cumols $C_{18}H_{12}$; mit Kalium behandelt zeigte es erst bei gelindem Erwärmen Einwirkung und Wasserstoffentwickelung, vielleicht unter Bildung der Verbindung $C_{18}H_{13}KO_2$. Lies-Bodart betrachtet das Phoron als eine alkoholartige Substanz, deren Kohlenwasserstoff das Cumol sei.

Schleimsäure.

Lies-Bodart (2) untersuchte ferner die Einwirkung des

(1) Lies-Bodart nimmt für das Metaceton das durch Fremy gefundene Aequivalentverhältnifs C_6H_5O an, und glaubt, dafs die Formel desselben $C_{18}H_{15}O_3$ sei, wo sich seine Bildung nach der Gleichung $C_{24}H_{24}O_{24} = C_{18}H_{15}O_3 + 6\ CO_2 + 9\ HO$ erkläre. Der oben erwähnte, die Zusammensetzung des Metacetons zeigende Körper wurde bei Destillation über wasserfreie Phosphorsäure zu einer Flüssigkeit von der Zusammensetzung des Phorons $C_{18}H_{14}O_2$. — (2) Compt. rend. XLIII, 391; Ann. Ch. Pharm. C, 325; Chem. Centr. 1856, 781.

Schleimsäure. Phosphorsuperchlorids auf einige nichtflüchtige organische Säuren, welche Pyrosäuren bilden, namentlich auf Schleimsäure (bezüglich der Einwirkung auf Aepfelsäure vgl. S. 463). Wird 1 Aeq. Schleimsäure mit 2 Aeq. Phosphorsuperchlorid PCl_5 innig gemengt in einer Retorte im Oelbade langsam erwärmt, so tritt gegen 100° lebhafte Einwirkung und Entwickelung von Chlorwasserstoff ein; man erwärmt auf 160°, ohne diese Temperatur zu überschreiten, bis sich der Inhalt der Retorte etwas bräunlich färbt, läfst dann die Retorte erkalten, setzt dem Inhalt derselben zur Zersetzung des noch vorhandenen Phosphorsuperchlorids (unter Abkühlung der Retorte mittelst kalten Wassers) Wasser zu, versetzt die losgelöste Masse mit Kalkwasser bis zu alkalischer Reaction der Flüssigkeit, erhitzt zum Sieden, filtrirt und läfst das Filtrat in einem erwärmten Raume verdunsten; nach einigen Tagen setzen sich warzenförmig gruppirte Krystalle (nur etwa 5 pC. von dem Gewicht der angewendeten Schleimsäure betragend) des Kalksalzes einer chlorhaltigen Säure ab. Zur Isolirung der letzteren wurde das Kalksalz mittelst essigs. Bleioxyds und das so entstehende Bleisalz mittelst Schwefelwasserstoffs zersetzt; die freie Säure, über deren Eigenschaften Nichts Näheres angegeben ist, ergab die Zusammensetzung $C_{12}H_4Cl_2O_8$, ihr Silbersalz die Zusammensetzung $2\ AgO,\ C_{12}H_2Cl_2O_6$. Die Bildung dieser Säure erklärt Lies-Bodart nach der Gleichung : $C_{12}H_{10}O_{16} + 2\ PCl_5 = 2\ PO_2Cl_3 + 2\ HCl + 4\ HO + C_{12}H_4Cl_2O_8$.

Pyroschleimsäure. Bei der Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf Pyroschleimsäure entsteht nach Lies-Bodart's Versuchen *Chlorpyromucyl* $C_{10}H_3O_4Cl$ (nach der Gleichung : $C_{10}H_4O_6 + PCl_5 = PO_2Cl_3 + HCl + C_{10}H_3O_4Cl$), eine bei 170° siedende, das Licht stark brechende, an Chlorbenzoyl erinnernd riechende Flüssigkeit; über ein Wasser enthaltendes Gefäfs unter eine Glocke gestellt verdunstet es allmälig, während in dem Wasser sich Pyroschleimsäure ansammelt ($C_{10}H_3O_4Cl + 2\ HO = HCl + C_{10}H_4O_6$), und

mit Ammoniak in Berührung bildet es sogleich Pyromucamid ($C_{10}H_3O_4Cl + NH_3 = HCl + C_{10}H_5NO_4$).

Milchsäure.

H. Ludwig (1) machte Mittheilung über das Vorkommen von Milchsäure in *Extract. Taraxaci* der Officinen.

Das milchs. Zinkoxyd $ZnO, C_6H_5O_5 + 3 HO$ betrachtet Keferstein (2) als rhombisch krystallisirend und er deutet die Flächen als $\infty \bar{P} 2 . \infty \bar{P} \infty . \bar{P} \infty$, von welchem letzteren Doma nur zwei sich parallele Flächen beobachtet wurden, so dafs der Habitus der Krystalle monoklinometrisch war; er giebt das Verhältnifs der Nebenaxen zu der Hauptaxe = 1 : 1,0113 : 0,5125, und die Winkel $\infty \bar{P} 2 : \infty \bar{P} 2$ im makrodiagonalen Hauptschnitt = 52° 40′, $\bar{P} \infty : \infty \bar{P} \infty$ = 117° 8′, $\bar{P} \infty : \infty \bar{P} 2$ = 114° 14′.

Citronsäure.

Wie Wöhler (3) mittheilt, hat Magee gefunden, dafs eine gesättigte Lösung von gewöhnlichem citrons. Silberoxyd in Ammoniak nicht nach Ammoniak riecht, sogleich aber Ammoniak frei werden läfst, wenn die zur Umwandlung des Silberoxyds in Chlorsilber nöthige Menge Salzsäure zugesetzt wird. In jener Lösung sind auf $3 AgO, C_{12}H_5O_{11}$ $4 NH_3$ enthalten; bei dem Verdunsten derselben entweicht Ammoniak und man erhält ein Salz $3 AgO, C_{12}H_5O_{11} + NH_3 + 3 HO$.

Pebal (4) hat seine Untersuchungen über die Constitution der Citronsäure (5) fortgesetzt.

Bezüglich des *citrons. Aethyls* hatten Malaguti und Held angegeben, demselben komme die Zusammensetzung $C_4H_5O, C_4H_2O_4$ oder $3 C_4H_5O, C_{12}H_5O_{11} + HO$ zu; Dumas hatte die Formel $3 C_4H_5O, C_{12}H_5O_{11}$ gegeben. Letz-

(1) Arch. Pharm. [2] LXXXVI, 13. — (2) In der S. 19 angef. Abhandl.; Schabus' abweichende Bestimmung vgl. Jahresber. f. 1854, 405. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCVII, 18; J. pr. Chem. LXVII, 503; Chem. Centr. 1856, 127. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCVIII, 67; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] XLVII, 377. — (5) Ueber die früheren Untersuchungen vgl. Jahresber. f. 1852, 469 ff.

Citronsäure. tere Zusammensetzung fand Pebal bestätigt bei der Analyse von citrons. Aethyl, welches nach Demondesir's Verfahren (1) dargestellt und im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure getrocknet war.

Um die etwa in der mehrbasischen Citronsäure enthaltenen einbasischen Atomgruppen (2) von einander zu trennen oder theilweise zu zerstören versuchte Pebal Verschiedenes, doch ohne dafs sich etwas daraus für diese Ansicht ergeben hätte. Die Versuche, saure Natronsalze der Citronsäure durch Erhitzen mit Anilin in der Art zu zerlegen, dafs sich neutrale Natronsalze und die Anilidverbindung des nicht mit Natron neutralisirten Antheils der Citronsäure ergeben, gaben negative Resultate; bei dem Erhitzen von 1- oder 2-basisch-citrons. Natron mit Anilin in offenen Gefäfsen destillirte letzteres einfach ab, bei dem Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren trat erst bei sehr erhöhter Temperatur Einwirkung aber auch Bräunung ein, und in beiden Fällen enthielt der Rückstand unveränderte Citronsäure. Durch Nitrirung der Anilide der Citronsäure wurden schön krystallisirende Körper erhalten, die aber für die Aufhellung der Constitution dieser Säure wenig zu versprechen schienen. Auch durch vorsichtiges Erhitzen der Citronsäure und ihrer Salze war kein reines Resultat in dieser Richtung zu erhalten. Eben so wenig ergab die Electrolyse wässeriger Lösungen dieser Säure und ihrer Salze Aufschlufs; die Citronsäure selbst blieb dabei im Wesentlichen unverändert.

Gerhardt's Ansicht, die Formel der Citronsäure sei $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_8\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$ zu schreiben, veranlafste Pebal, das Verhalten der Säure und ihrer Salze zu Phosphorchlorid PCl_5 zu untersuchen und zu sehen, ob sich die darin vorausgesetzte Atomgruppe mit Chlor vereinigen lasse. — Phosphoroxychlorid wirkt auf citrons. Natron sehr heftig ein, so

(1) Jahresber. f. 1851, 514. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 478.

dafs entferntere Zersetzungsproducte entstehen. — Wird Citronsäure. vom Krystallwasser vollständig befreite Citronsäure fein gepulvert mit 3 Aeq. Phosphorchlorid gemengt, so entwickelt sich bald etwas Salzsäure und bei Erwärmen des Gemenges entsteht eine schwach rosenroth gefärbte Flüssigkeit, die endlich zu einem Brei von feinen Nadeln erstarrt. Hierbei bleibt noch viel Phosphorchlorid unverändert, und erst bei längerem Erhitzen im Wasserbade verschwindet dasselbe, wobei sich die Krystalle wieder lösen und die Flüssigkeit sich dunkel-kirschroth färbt; nach dem Erkalten bilden sich wieder die weifsen Nadeln. Zur Trennung dieser leicht zersetzbaren krystallisirten Verbindung von der Mutterlauge mengt man den Brei mit der 2- bis 3fachen Menge wasserfreien Schwefelkohlenstoffs, welcher die Mutterlauge auflöst, wascht die Nadeln, so lange sie noch geröthet sind, mit Schwefelkohlenstoff aus, und befreit sie von diesem durch Auspressen zwischen Fliefspapier und Trocknen im leeren Raum oder durch Ueberleiten von trockener Luft. Die krystallisirte Substanz, welche Pebal als *Oxychlorcitronsäure* bezeichnet, zerfliefst an der Luft allmälig, unter Bildung von Citronsäure; durch Wasser wird sie ziemlich heftig unter Entwickelung von Salzsäure und Bildung von Citronsäure zersetzt; bei 100° einem Strome trockener Luft ausgesetzt entweicht fast alles Chlor als Chlorwasserstoff, der Rückstand schmilzt und erstarrt bei dem Erkalten zu einer halbkrystallinischen Masse, deren wässeriger Auszug bei dem Verdunsten Aconitsäure gab (1). Die Oxychlorcitronsäure konnte nicht frei von Phosphoroxychlorid erhalten werden; nach Berücksichtigung der beigemischten Menge des letzteren (auf welche aus der Ermittelung der daraus erhaltenen Phosphorsäure geschlossen wurde) führten die Analysen zu der Zusammensetzung $C_{12}H_6O_{12}Cl_2$, Pebal hält indessen nach der Entstehung und den Umsetzungen

(1) Pebal fand, dafs die Aconitsäure aus der wässerigen Lösung in farblosen vierseitigen Blättchen krystallisirt erhalten werden kann.

Citronsäure. dieser Substanz die Formel $C_{12}H_8O_{12}Cl_2$ für wahrscheinlicher und erklärt die erstere durch die Gleichung : $C_{12}H_8O_{14} + PCl_5 = C_{12}H_8O_{12}Cl_2 + PO_2Cl_3$. Doch nimmt er an, dafs die Bildung dieser Substanz bei dem oben angegebenen Verfahren noch von weiteren Umsetzungen begleitet sei, dafs namentlich bei dem Erwärmen nach der ersten Bildung von Oxychlorcitronsäure diese theilweise unter Bildung von Citronylchlorid zersetzt werde ($C_{12}H_8O_{12}Cl_2 + 2\ PCl_5 = C_{12}H_5O_8Cl_3 + 2\ PO_2Cl_3 + 3\ HCl$; das Citronylchlorid liefs sich nicht isoliren, aber Pebal schliefst auf seine Existenz daraus, dafs die von der Oxychlorcitronsäure getrennte rothe Flüssigkeit mit Wasser neben Phosphorsäure und Aconitsäure auch Citronsäure bildete) und dafs endlich bei noch weiterem Erwärmen, wo sich die Flüssigkeit dunkel-kirschroth färbt, Aconitylchlorid entstehe ($C_{12}H_5O_8Cl_3 + PCl_5 = C_{12}H_3O_6Cl_3 + PO_2Cl_3 + 2\ HCl$; bei Einwirkung von 3 Aeq. PCl_5 auf Aconitsäure wurde auch eine dunkel-kirschrothe Flüssigkeit erhalten, die mit Wasser behandelt wieder Aconitsäure gab). — Oxychlorcitronsäure wirkt bei tropfenweisem Zusatz von Anilin so heftig auf dieses ein, dafs schwarze Zersetzungsproducte entstehen; auch durch trockenes Ammoniakgas wird sie zu einer blasigen schwarzen Masse. Etwas gemäfsigter (obgleich an einigen Stellen auch Schwärzung eintritt) ist die Einwirkung bei sehr allmäligem Zusatz der gepulverten Oxychlorcitronsäure zu Anilin; die so erhaltene zähe Masse wurde mit verdünnter Salzsäure und mit Wasser ausgekocht, dann mit Weingeist behandelt, wo sich ein Theil leicht löste, ein anderer als strohgelbes Pulver ungelöst blieb. Letzteres krystallisirte aus der Verbindung in viel kochendem Alkohol in feinen strohgelben Nadeln von der Zusammensetzung $C_{36}H_{14}N_2O_6$ (die Bildung erklärt sich nach der Gleichung : $C_{12}H_8O_{12}Cl_2 + 2\ C_{12}H_7N = C_{36}H_{14}N_2O_6 + 2\ HCl + 6\ HO$); diese Verbindung ist identisch mit dem *Aconitodianil*, welches man durch Erhitzen von Aconitsäure mit 3 Aeq.

Anilin im Oelbad auf 140° und Behandeln der Masse, wie eben angegeben, darstellen kann. Citronsäure.

Weiter untersuchte Pebal das Verhalten des Phosphorchlorids PCl_5 zu Citromonanilsäure $C_{24}H_{11}NO_{10}$ (1). Die Einwirkung ist der auf Citronsäure ähnlich; es entwickelt sich Salzsäure und die Masse wird allmälig flüssig. Bei Anwendung von 1 Aeq. PCl_5 blieb ein Theil der Säure unzersetzt, bei Anwendung von 2 PCl_5 wurde die Citromonanilsäure, namentlich bei gelindem Erwärmen, vollständig zu einer gelben Flüssigkeit gelöst, die sich mit Wasser unter Bildung von Phosphorsäure zu Chlorwasserstoff und einem weichen, in Wasser ziemlich schwer, in Weingeist leicht löslichen Körper zersetzte. Die heiſse wässerige Lösung setzte nach dem Erkalten kleine nadelförmige gelbe Krystalle von *Aconitomonanilsäure* $C_{24}H_9NO_8$ ab (Pebal nimmt an, die Bildung derselben beruhe auf vorgängiger Zersetzung der Citromonanilsäure nach der Gleichung : $C_{24}H_{11}NO_{10} + 2\ PCl_5 = C_{24}H_8NO_6Cl + 2\ PO_2Cl_3 + 3\ HCl$, und dann setze sich um $C_{24}H_8NO_6Cl + 2\ HO$ zu $C_{24}H_9NO_8 + HCl$). Diese Säure löst sich in verdünntem wässerigem Ammoniak mit Purpurfarbe, und giebt ein rothbraunes Silbersalz $C_{24}H_8AgNO_8$.

Pebal erläutert die Beziehungen der hier in Betracht kommenden Substanzen, an Gerhardt's Formeln im Wesentlichen sich anschlieſsend, in folgender Weise. Die Bildung der einbasischen Citromonanilsäure bei Einwirkung von Citronsäure auf Anilin bei höherer Temperatur erklärt sich nach dem Schema :

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_8\\H_3\end{matrix}\right\}O_6 + \left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N = 2\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5,\ C_{12}H_5O_8,\ N\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Citromonanilsäure.}}$$

Die Citromonanilsäure ist hiernach dem Wassertypus zugehörig und dem Ammoniumoxydhydrat entsprechend,

(1) Jahresber. f. 1852, 472.

Citronsäure. wenn man sich in diesem 1 Aeq. H durch $C_{12}H_5$ und 3 Aeq. H durch die dreibasische Atomgruppe $C_{12}H_5O_8$ ersetzt denkt. Die Aconitomonanilsäure hat eine ähnliche Constitution: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5, C_{12}H_3O_6, N\\ H\end{matrix}\right\} O_2$; die Chlorverbindung, als aus welcher Pebal sie entstehend betrachtet, wäre in derselben Weise dem Chlorammonium entsprechend: $\begin{matrix}C_{12}H_5, C_{12}H_3O_6, N\\ Cl\end{matrix}$ und sie giebt mit Anilin *Aconitodianil*, identisch mit der durch Erhitzen von Aconitsäure mit Anilin darstellbaren Verbindung:

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5, C_{12}H_3O_6, N\\ Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\ C_{12}H_5, C_{12}H_3O_6, N\\ H\end{matrix}\right\}N.$$

Wird Citromonanilsäure mit Anilin auf 150° erhitzt, so entwickelt sich Wasser und es bildet sich eine in farblosen sechsseitigen Tafeln krystallisirbare Verbindung, das *Citrodianil* $C_{36}H_{16}N_2O_8 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\ C_{12}H_5, C_{12}H_5O_8, N\\ H\end{matrix}\right\} N$, welches durch Aufnahme von H_2O_2 unter Vermittelung von Ammoniak Citrodianilsäure bildet. Auch die letztere Säure giebt bei dem Erhitzen mit Anilin ein Anilid, welches aus Weingeist in büschelförmig gruppirten Nadeln krystallisirt und mit der früher (1) als Citronanilid bezeichneten Verbindung $C_{48}H_{23}N_3O_8$ identisch ist. Pebal glaubt jetzt, dafs diese Verbindung nicht als das Anilid der Citronsäure, sondern als das der Citrodianilsäure zu betrachten sei, und er findet eine Stütze für diese Ansicht darin, dafs diese Substanz mit wässerigem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren auf 165° erhitzt sich nicht zu Citronsäure und Anilin, sondern zu Citrodianilsäure und Anilin spaltet.

Pebal versuchte noch, da die Aconitsäure und die Citronsäure, beide dreibasische Säuren, sich in ihrer Zusammensetzung nur um die Elemente des Wassers unter-

(1) Jahresber. f. 1852, 470.

scheiden, die Aconitsäure durch Erhitzen mit Wasser in Citronsäure überzuführen; bei dem Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren tritt erst bei etwa 180° Einwirkung ein, aber die hier sich bildende Säure ist Itaconsäure, und zugleich wird Kohlensäure frei. Citronsäure mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren bis zu 180° erhitzt, erleidet keine Veränderung.

Citronsäure.

Nach Dessaignes (1) wird die Citronsäure schon bei mehrstündigem Erhitzen mit Salzsäure theilweise zu Aconitsäure. Durch Eindampfen zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit Aether läfst sich die Aconitsäure entfernen; es bleibt ungefärbte und unveränderte Citronsäure ungelöst, welche bei wiederholtem Erhitzen mit Salzsäure neue Mengen Aconitsäure giebt.

Aepfelsäure.

Auch die Aepfelsäure verliert nach Dessaignes bei mehrstündigem Erhitzen mit Salzsäure die Elemente des Wassers, und verwandelt sich zum grofsen Theil in Fumarsäure.

Nach Lies-Bodart (2) bildet sich bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Aepfelsäure, wenn eben so wie bei seinen Versuchen mit der Schleimsäure verfahren wird (vgl. S. 456), eine Säure von der Zusammensetzung $C_8H_4O_8$, welche von der Maleïnsäure verschieden und vielleicht Fumarsäure ist.

Weinsäure.

Von etwa beigemengter Traubensäure durch wiederholtes Umkrystallisiren vollständig befreite Weinsäure wurde bei Versuchen von Dessaignes (3) durch mehrtägiges Kochen mit Salzsäure theilweise (3 pC. der angewendeten Weinsäure) zu Traubensäure umgewandelt; das Uebrige war zum Theil noch unveränderte Weinsäure, zum Theil eine syrupartige, bei höherer Temperatur allmälig eintrocknende Säure.

(1) Compt. rend. XLII, 494 u. 524; Instit. 1856, 106 u. 120. — (2) In der S. 455 angef. Abhandl. — (3) In der unter (1) angef. Abhandl.

Weinsäure. Zur Erklärung der Einwirkung, welche eine mit Borsäure gesättigte Lösung von Weinsäure auf die Polarisationsebene des Lichtes ausübt (1), führt Dubrunfaut (2) an, dafs sich hier stets eine bestimmte Verbindung bilde, welche 1 Aeq. BO_3, 3 HO auf 2 Aeq. $C_8H_4O_{10}$, 2 HO enthalte, und dafs diese Verbindung bei dem Verdünnen mit Wasser zersetzt werde, während sie bei dem Zusatz einer gesättigten wässerigen Lösung von Borsäure bestehen bleibe; das optische Drehungsvermögen der mit Borsäure gesättigten Lösung von Weinsäure sei auf diese Verbindung zu beziehen, und die Aenderungen in dem Drehungsvermögen bei dem Zusatz von reinem Wasser auf die Zersetzung derselben. Eine allmälige Bildung derselben Verbindung erfolge in den mit Borsäure versetzten wässerigen Lösungen der Tartral- und der Tartrelsäure.

Benzoësäure. Nach Heintz (3) bildet sich bei Einwirkung von Chlorschwefel ClS auf wasserfreies benzoës. Natron zuerst Chlorbenzoyl neben Chlornatrium, schwefels. Natron und Schwefel (2 [NaO, $C_{14}H_5O_3$] + 3 ClS = 2 S + NaO, SO_3 + NaCl + 2 $C_{14}H_5O_2Cl$); das Chlorbenzoyl zersetzt sich bei dem Erhitzen mit überschüssigem benzoës. Natron auf 150° unter Bildung von wasserfreier Benzoësäure ($C_{14}H_5O_2Cl$ + NaO, $C_{14}H_5O_3$ = $C_{28}H_{10}O_6$ + NaCl). Heintz empfiehlt das hierauf gegründete Verfahren zur Darstellung der wasserfreien Benzoësäure : zu 10 Grm. Chlorschwefel in einem Glaskolben nach und nach 37 Grm. oder etwas mehr ganz wasserfreien fein gepulverten benzoës. Natrons zu setzen, beide Körper innig zu mischen, die Mischung in dem durch eine Glasplatte und Caoutchoucverband gut verschlossenen Kolben während 24 Stunden stehen zu lassen, dann den, beim Oeffnen jetzt nach Chlorbenzoyl riechenden Inhalt des Kolbens bis über 130° zu erhitzen, wo die Masse sich

(1) Vgl. Jahresber. f. 1849, 130; f. 1850, 167 ff.; f. 1852, 165. — (2) Compt. rend. XLII, 112; Instit. 1856, 52; J. pr. Chem. LXIX, 199 — (3) In der S. 296 angef. Abhandl.

verflüssigt und der Geruch nach Chlorbenzoyl verschwindet, den erkalteten Inhalt des Kolbens in kaltes Wasser zu bringen und unter Zusatz von etwas kohlens. Natron darin zu zerreiben, mit Wasser auszuwaschen, den Rückstand auszupressen, im Wasserbad zu schmelzen, der geschmolzenen Masse etwa 50° warmen Alkohol bis zur vollständigen Lösung (abgesehen von dem vorhandenen Schwefel) zuzusetzen, und aus dem Filtrat die wasserfreie Benzoësäure in der Kälte auskrystallisiren zu lassen. Aus der davon getrennten Flüssigkeit kann durch Zusatz von heifsem Wasser, bis die eintretende Trübung nicht mehr verschwindet, und abermaliges Erkaltenlassen eine neue Menge wasserfreier Benzoësäure in ganz reinen Krystallen erhalten werden. Die aus der alkoholischen Lösung zuerst angeschossenen Krystalle enthalten noch etwas Schwefel; durch Schmelzen im Wasserbade, Abgiefsen vom Schwefel, Lösen des Abgegossenen in der gerade nöthigen Menge Alkohol von 50°, Entfärben der Lösung mit frisch geglühter ausgelaugter Knochenkohle und allmäliges Abkühlen der heifs filtrirten Lösung werden farblose reine Krystalle der wasserfreien Benzoësäure erhalten.

Benzoësäure.

Chlorbenzoyl.

Nach Casselmann (1) löst sich Chloraluminium in Chlorbenzoyl bei dem Erwärmen leicht auf, und die Flüssigkeit erstarrt bei dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Zinnchlorid scheint das Chlorbenzoyl zu zersetzen; aus einer in ein Glasrohr eingeschlossenen Mischung beider Substanzen scheidet sich bei 140 bis 200° eine geringe Menge eines schwarzen Niederschlags ab. Chlormagnesium, Chlorkupfer und Chlorzink wirken auf das Chlorbenzoyl nicht ein.

Nach Versuchen von Schiff, welche Limpricht (2) mittheilt, findet bei dem Zusammenbringen gleicher Aequi-

(1) In der S. 281 angef. Abhandl. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCIX, 117; J. pr. Chem. LXIX, 315; Chem. Centr. 1856, 816; Ann. ch. phys. [3] XLVIII, 381.

Chlorbenzoyl. valente Chlorbenzoyl und Schwefelcyankalium starke Wärmeentwickelung statt, der Geruch nach Schwefelkohlenstoff tritt auf, und bei der Destillation geht Benzonitril über. Limpricht ist der Ansicht, zuerst bilde sich Schwefelcyanbenzoyl, welches sich dann entsprechend der Gleichung: $2 (C_{14}H_5O_2, C_2NS_2) = 2 C_{14}H_5N + C_2O_4 + C_2S_4$ zersetze.

Limpricht (1) untersuchte, ob sich durch Zersetzung von Aldehyd-Ammoniak mit Chlorbenzoyl eine aus zwei Säureradicalen bestehende Verbindung $C_{18}H_8O_4 = \left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ C_{14}H_5O_2 \end{matrix}\right\}$ (2) erhalten lasse; es zeigte sich, dafs die Zersetzung nicht einfach nach der Gleichung $C_4H_3O_2, NH_4 + C_{14}H_5O_2, Cl = C_{18}H_8O_4 + NH_4Cl$ vor sich geht, sondern eine stickstoffhaltige organische Verbindung gebildet wird. Limpricht setzte fein gepulvertes Aldehyd-Ammoniak in sehr kleinen Portionen (um Erwärmung und Bildung brauner harzartiger Producte zu vermeiden) zu Chlorbenzoyl, bis die Masse fest wurde, zog aus dieser nach einigen Stunden Chlorammonium mittelst Wasser, Benzoësäure mittelst wässerigen kohlens. Natrons aus, und löste den Rückstand in heifsem Weingeist, welche Lösung bei dem Erkalten lange, concentrisch vereinigte, feine Nadeln der neuen Verbindung abschied. Diese Verbindung ergab bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $C_{32}H_{16}N_2O_4$; sie ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und in Aether in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich; sie schmilzt beim Erhitzen und sublimirt in höherer Temperatur theilweise unzersetzt; durch heifse Kalilauge wird sie nur schwierig zersetzt, unter Bildung von Benzoësäure und Ausscheidung eines braunen Harzes; durch Erhitzen mit Bleihyperoxyd und Wasser wird sie nicht verändert, aber auf Zusatz von etwas

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIX, 119; im Ausz. J. pr. Chem. LXIX, 312; Chem. Centr. 1856, 798. — (2) Die Verbindung wäre isomer mit der Zimmtsäure. Vgl. S. 478 f.

Schwefelsäure entwickelt sich Aldehyd und die heifs filtrirte Flüssigkeit setzt dann Krystalle von Benzamid ab; Aldehyd und Benzamid bilden sich auch bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die mit Wasser angerührte Verbindung; Schwefelsäure löst die Verbindung bei dem Erhitzen mit brauner Färbung, und Wasser scheidet dann ein braunes Harz ab und aus der erkaltenden Flüssigkeit krystallisirt Benzoësäure. Limpricht läfst die Entstehung und Constitution dieser Verbindung unerklärt; er bemerkt, dafs die Formel $C_{32}H_{16}N_2O_4$ die Elemente des Cinnamids $C_{18}H_9NO_2$ und des Benzamids $C_{14}H_7NO_2$ in sich schliefst, und dafs dieselbe Zusammensetzung auch für das Hipparaffin (1) gefunden wurde.

Amidobenzoësäure o. Benzaminsäure.

Voit (2) hat Untersuchungen angestellt über die bisher wenig passend als Benzaminsäure bezeichnete Verbin-

(1) Jahresber. f. 1850, 412. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCIX, 100; im Ausz. J. pr. Chem. LXX, 49; Chem. Centr. 1856, 746; Ann. ch. phys. [3] XLVIII, 376; Chem. Soc. Qu. J. IX, 268. Nach Versuchen von Schiff, welche Limpricht (Ann. Ch. Pharm. XCIX, 118; Chem. Centr. 1856, 848; J. pr. Chem. LXIX, 315) mittheilt, scheint essigs. Eisenoxydul auch auf Nitrosäuren allgemein wie Schwefelammonium einzuwirken; nitrobenzoës. Aethyloxyd wird bei dem Erwärmen mit metallischem Eisen und Essigsäure zu amidobenzoës. (benzamins.) Aethyloxyd. Auch Boullet ist zu diesem Resultate gekommen; er theilt vorläufig kurz mit (Compt. rend. XLIII, 399; Chem. Centr. 1856, 782), dafs er durch Behandlung der Nitrobenzoësäure, Dinitrobenzoësäure, Nitrocuminsäure, Dinitrocuminsäure und Nitrozimmtsäure mit Eisenfeile und Essigsäure (wo lebhafte Einwirkung unter Temperaturerhöhung eintritt und dann noch einige Zeit im Wasserbade zu erwärmen ist), Digeriren der Masse mit wässerigem kohlens. Natron, Filtriren, Neutralisiren des überschüssigen kohlens. Natrons mittelst Essigsäure, Fällen mit essigs. Bleioxyd und Zerlegen des Niederschlags mittelst Schwefelwasserstoffs die Amidobenzoësäure (Benzaminsäure) $C_{14}H_7NO_4$, die Diamidobenzoësäure $C_{14}H_8N_2O_4$, die Amidocuminsäure $C_{20}H_{13}NO_4$, die Diamidocuminsäure $C_{20}H_{14}N_2O_4$ und die Amidozimmtsäure $C_{18}H_9NO_4$ als krystallisirbare Säuren erhalten hat, welche sich auch mit Basen verbinden können (dies ist nach Voit für die Diamidobenzoësäure nicht der Fall), und dafs metallisches Eisen und Essigsäure auch auf die Aetherarten jener Nitrosäuren, unter Bildung der Aether der Amidsäuren, einwirken.

Amidobenzoësäure o. Benzaminsäure.

dung, für welche er die richtigere Benennung *Amidobenzoësäure* vorschlägt. Zur Darstellung der Nitrobenzoësäure, welche den Ausgangspunkt für die Bereitung der Amidobenzoësäure abgiebt, trägt er die geschmolzene Benzoësäure in kleinen Portionen in eine Mischung von 2 Th. concentrirter Schwefelsäure und 1 Th. Salpetersäure von 1,5 spec. Gew., und erwärmt während etwa einer halben Stunde gelinde; es entsteht hierbei keine Dinitrobenzoësäure, sondern Wasser fällt alsdann nur Nitrobenzoësäure in weifsen Flocken (Nitrobenzoësäure entsteht auch bei dem Eintropfen von Chlorbenzoyl in die Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure, unter Erwärmung und Entwickelung von Chlor und eines anderen, die Augen stark zu Thränen reizenden Gases). Die Nitrobenzoësäure wurde in bekannter Weise durch Kochen mit Schwefelammonium in Amidobenzoësäure übergeführt; aus der vom gefällten Schwefel abgegossenen und eingedampften Flüssigkeit schied sich auf Zusatz von concentrirter Salzsäure die salzs. Amidobenzoësäure in warzenförmig gruppirten Nadeln ab. Wird letztere mit kohlens. Baryt bis zum Verschwinden der sauren Reaction digerirt und die heifs filtrirte Flüssigkeit im Wasserbade eingeengt, so setzen sich bei einer gewissen Concentration grofse blafsröthliche (auch bei dem Umkrystallisiren unter Anwendung von Thierkohle nicht farblos zu erhaltende) Prismen des amidobenzoës. Baryts ab, bei 100° getrocknet $C_{14}H_4(NH_2)BaO_4$. Das Kalksalz, ebenso durch Kochen der salzs. Amidobenzoësäure mit Kalkmilch u. s. w. dargestellt, krystallisirt in weifsen, an der Luft sich röthenden feinen Nadeln. Das Natronsalz, durch Zersetzung des Barytsalzes mit schwefels. Natron bereitet, ist sehr leicht in Wasser löslich und wird aus dieser Lösung durch Alkohol als weifser, aus mikroscopischen Nadeln bestehender Krystallbrei gefällt. Das Magnesiasalz, ebenso bereitet, krystallisirt in grofsen durchsichtigen sechsseitigen Säulen mit schiefer Abstumpfungsfläche, $C_{14}H_4(NH_2)MgO_4 + 7\ HO$, und zersetzt sich rasch an der Luft. Das Strontiansalz krystallisirt in weifsen Pris-

men, ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich, und wird bei 100° wasserfrei.

Diamido-benzoësäure.

Wie die Nitrobenzoësäure $C_{14}H_5(NO_4)O_4$ durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff zu Amidobenzoësäure $C_{14}H_5(NH_2)O_4$ wird, geht die Dinitrobenzoësäure $C_{14}H_4(NO_4)_2O_4$ unter denselben Umständen in *Diamidobenzoësäure* $C_{14}H_4(NH_2)_2O_4$ über. — Die Dinitrobenzoësäure bildet sich nach Voit nicht so leicht, als es Cahours (1) angab; erst nach 6stündigem Kochen der Lösung von Benzoësäure in einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure war erstere vollständig in Dinitrobenzoësäure umgewandelt; ist dieser Zeitpunkt (wo die Entwickelung rother Dämpfe aus der kochenden Flüssigkeit aufhört) erreicht und man läfst nun erkalten, so scheidet sich die Dinitrobenzoësäure fast vollständig in glänzenden Krystallen ab; wird aber mit dem Kochen noch länger fortgefahren, so entwickeln sich zum Husten reizende Dämpfe, die Flüssigkeit färbt sich dunkler, und auch die dann bei dem Erkalten auskrystallisirende Dinitrobenzoësäure ist gefärbt. Die Dinitrobenzoësäure ist weniger löslich in Wasser als die Nitrobenzoësäure; in kohlens. Natron löst sie sich mit rother Färbung; ihr Barytsalz krystallisirt in gelblichen Warzen, bei 100° getrocknet $C_{14}H_3(NO_4)_2BaO_4$. Sie wird mit Weingeist und Schwefelsäure erwärmt leicht ätherificirt; das dinitrobenzoës. Aethyloxyd bildet ölige, beim Erkalten erstarrende Tropfen, löst sich leicht in heifsem, sehr wenig in kaltem Alkohol, so dafs die heifs filtrirte alkoholische Lösung beim Erkalten zu einem Magma langer seideglänzender Nadeln gesteht. Bei Versuchen, durch Digeriren dieses Aethers mit Schwefelammonium das Diamidobenzamid darzustellen, schied sich Schwefel ab und das Filtrat hinterliefs bei dem Verdunsten eine krystallinische Masse, deren Menge zu genauerer Untersuchung nicht hinreichte.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 583.

Diamidobenzoësäure. Bei mehrtägigem Digeriren des dinitrobenzoës. Aethyloxyds mit alkoholischer Ammoniakflüssigkeit löste sich ersteres unter blutrother Färbung, und aus der concentrirten Flüssigkeit krystallisirte das *Dinitrobenzamid* $C_{14}H_5(NO_4)_2NO_2$ in schwach gelblich gefärbten fettglänzenden Säulen und Blättchen; es löst sich in kaltem Wasser wenig, in heifsem etwas mehr zu bitterschmeckender, neutral reagirender Flüssigkeit, schmilzt bei 183° und zersetzt sich stärker erhitzt; seine ammoniakalische Lösung giebt mit salpeters. Silberoxyd keine Fällung. — Zur Umwandlung der Dinitrobenzoësäure in *Diamidobenzoësäure* wurde durch die heifse ammoniakalische Lösung der ersteren anhaltend Schwefelwasserstoff geleitet, die vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirte Lösung im Wasserbade eingedampft, mit Salzsäure übersättigt und heifs filtrirt; aus dem Filtrat schied sich salzs. Diamidobenzoësäure in grünen Krystallen aus. Diese Verbindung läfst sich nur schwierig durch Umkrystallisiren reinigen, besser durch Mischung ihrer Lösung in wenig Wasser mit concentrirter Salzsäure, wo sie sich sofort in weifsen Nadeln oder als flockiger Niederschlag abscheidet, der sich bald in Nadeln umwandelt; sie ist leicht löslich in Wasser, Weingeist oder Aether (die wässerige Lösung zersetzt sich an der Luft unter Ausscheidung schwarzer Flocken), schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich dann unter Sublimation von Chlorammonium; die ausgeprefste und bei 60° getrocknete Verbindung ergab die Zusammensetzung $C_{14}H_4(NH_2)_2O_4$, 2 HCl; ihre wässerige Lösung giebt mit Platinchlorid keinen Niederschlag, auch nicht nach Zusatz von Alkohol und Aether, aber aus der über Schwefelsäure verdunstenden Flüssigkeit setzen sich braun gefärbte Krusten aus, welche $C_{14}H_4(NH_2)_2O_4$, 2 HCl, $PtCl_2$ zu sein scheinen. Die concentrirte Lösung der salzs. Verbindung in verdünnter Schwefelsäure läfst die schwefels. Verbindung in bräunlichen Tafeln und Blättern auskrystallisiren, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol fast farblos sind; diese Verbindung, über Schwefelsäure getrock-

Diamidobenzoësäure.

net $C_{14}H_4(NH_2)_2O_4$, $S_2H_2O_8$, ist leicht in Wasser, etwas schwerer in Weingeist löslich und in diesen Lösungen sehr leicht zersetzbar. Durch wechselseitige Zersetzung der schwefels. Verbindung mit salpeters. und essigs. Baryt wurden die salpeters. (sie schiefst in dunkelgefärbten Krystallen an) und die essigs. Verbindung erhalten (die Lösung der letzteren gab bei dem Verdunsten neben einem braunen pulverförmigen Zersetzungsproduct bräunliche Prismen); die oxals. Verbindung krystallisirt aus der mit Oxalsäure versetzten Lösung der salzs. Verbindung in braunen Nadeln. Durch Digeriren der wässerigen Lösung der schwefels. Verbindung mit kohlens. Baryt wurde die Diamidobenzoësäure im freien Zustande erhalten; sie scheidet sich bei dem Verdunsten des Filtrats in kleinen grünlichen spiefsigen Krystallen ab, ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, ohne Geschmack und neutral reagirend, schmilzt und schwärzt sich bei etwa 195° und läfst sich nicht sublimiren. Sie ist nicht fähig, mit Basen krystallisirbare Verbindungen zu bilden. Bei einem Versuche, durch Erhitzen der Diamidobenzoësäure mit Jodäthyl in zugeschmolzenem Rohre auf 100° Aethyl-Diamidobenzoësäure zu erhalten, entstand eine feste Masse, deren wässerige Lösung auf Zusatz von Salzsäure aber wieder weifse Nadeln von salzs. Diamidobenzoësäure ergab. Bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Diamidobenzoësäure in heifser wässeriger Lösung entstand nur eine rothe harzige, nicht krystallisirbare Masse.

Toluylsäure; Tolursäure.

A. W. Hofmann (1) hatte beobachtet, dafs die der Benzoësäure $C_{14}H_6O_4$ homologe Cuminsäure $C_{20}H_{12}O_4$ in dem Organismus nicht eine ähnliche Umwandlung erleidet, wie die Benzoësäure, sondern unverändert in den Harn übergeht; nach dem Genufs von Toluylsäure $C_{16}H_8O_4$ fand sich in dem Harn nicht diese Säure, sondern eine

(1) Jahresber. f. 1850, 582.

Toluylsäure; Tolursäure.

kleine Menge eines indifferenten krystallisirbaren Körpers. — C. Kraut (1) fand Hofmann's Angabe für die Cuminsäure bestätigt, aber bezüglich der Toluylsäure kam er zu anderen Resultaten. Der Genufs von Toluylsäure (die in Dosen von mehreren Grammen genommen keine bemerkbare Wirkung auf das Befinden ausübt) liefs den vorher schwach alkalischen Harn stark sauer reagirend werden. Durch Eindampfen des Harns zu Syrupdicke, Ausziehen mit Alkohol, abermaliges Eindampfen unter Zusatz von Oxalsäure, Behandeln des Rückstands mit alkoholhaltigem Aether und Verdunstenlassen der Lösung wurde eine eigenthümliche gelbliche krystallinische Säure erhalten (2), die zur Befreiung von beigemischter Oxalsäure an Kalk gebunden und aus dem mehrmals umkrystallisirten Kalksalz durch Salzsäure abgeschieden wurde. Die so dargestellte Säure steht in derselben Beziehung zur Toluylsäure, wie die Hippursäure zur Benzoësäure; sie ist $C_{20}H_{11}NO_6 = C_{16}H_8O_4 + C_4H_5NO_4$ (Glycocoll) $- 2\,HO$; Kraut bezeichnet sie als *Tolursäure*. Die Tolursäure krystallisirt nach Keferstein's Bestimmung rhombisch, mit den Flächen $\infty P . \infty \check{P} \infty . \check{P} \infty$ oder $\infty P . \infty \check{P} \infty . 0 P$ (Verhältnifs der Makrodiagonale zur Brachydiagonale zur Hauptaxe = 1 : 0,7455 : 0,4641; im brachydiagonalen Hauptschnitt ist $\infty P : \infty P = 106^\circ 36'$, $\check{P} \infty : \check{P} \infty = 130^\circ 12'$; Spaltbarkeit war nicht wahrzunehmen). Sie löst sich reichlich in siedendem, wenig in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, wenig in Aether; sie schmilzt bei 160 bis 165° und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen; sie löst sich leicht in Alkalien und zersetzt bei dem Kochen mit kohlens. Erden dieselben unter Bildung löslicher Salze. Das Kalksalz bildet weiche seideglänzende, wahrscheinlich rhombische plattenförmige

(1) Ann. Ch. Pharm. XCVIII, 360; im Ausz. J. pr. Chem. LXIX, 197; Chem. Centr. 1856, 611; Ann. ch. phys. [3] XLVIII, 192. — (2) Kraut fand, dafs bei grofsen Gaben Toluylsäure auch ein Theil derselben unverändert in den Harn übergehen kann.

Krystalle $C_{20}H_{10}CaNO_6 + 3 HO$ (das bei 120° getrocknete Salz ist wasserfrei). Das Barytsalz bildet mikroscopische, wahrscheinlich rhombische Nadeln, über Schwefelsäure getrocknet $C_{20}H_{10}BaNO_6 + 5 HO$. Aus einer concentrirten Lösung des Kalksalzes fällt salpeters. Silberoxyd das Silbersalz als weifsen Niederschlag; dasselbe löst sich in siedendem Wasser und scheidet sich bei dem Erkalten in Krystallen $C_{20}H_{10}AgNO_6$ aus. Das Natronsalz krystallisirt in federigen Krystallnadeln; seine Lösung wird durch essigs. Bleioxyd weifs, durch Eisenchlorid braungelb gefällt. Das Eisensalz schmilzt bei dem Erwärmen der Flüssigkeit theilweise zu einer harzigen Masse; es löst sich in Alkohol. — Gegen Salzsäure verhält sich die Tolursäure der Hippursäure ganz entsprechend; in kalter rauchender Salzsäure löst sie sich ohne Zersetzung; durch längeres Kochen mit Salzsäure wird sie zu Toluylsäure und Glycocoll.

Zimmtsäure.

Ausgehend davon, dafs die Zimmtsäure bei dem Erhitzen mit Kali sich zu Benzoësäure und Essigsäure spaltet (1) und die Bildung von Cinnamylwasserstoff aus den in der Benzoësäure und der Essigsäure enthaltenen Atomgruppen möglich ist (vergl. S. 432), versuchte Bertagnini (2), auch die Zimmtsäure aus diesen Atomgruppen wieder zusammen zu setzen, und zwar durch Einwirkung der Chlorverbindung der einen auf die Wasserstoffverbindung der anderen. Da die Zimmtsäure bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln Benzoylwasserstoff liefert, schien die Anwendung von Benzoylwasserstoff und Chloracetyl am wahrscheinlichsten ein günstiges Resultat erwarten zu lassen, und beide Körper wirken in der That unter Bildung von Zimmtsäure auf einander ein ($C_{14}H_6O_2 + C_4H_3O_2Cl = C_{18}H_8O_4 + HCl$). Als äquivalente Mengen Chloracetyl und reiner und trockener Benzoylwasserstoff in Glasröhren eingeschmol-

(1) Jahresber. f. 1858, 433. — (2) Cimento IV, 46; Ann. Ch. Pharm. C, 125; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] XLIX, 376.

zen während 8 bis 10 Stunden auf 120 bis 130° erhitzt wurden, setzten sich bei nachherigem Erkalten aus der gebräunten Flüssigkeit durchsichtige Krystalle ab; nach nochmals 12 bis 15 Stunden lang fortgesetztem Erhitzen entströmte den nun geöffneten Röhren Chlorwasserstoff, und aus der zähen Flüssigkeit liefs sich durch Auskochen mit Wasser, oder durch Ausziehen mit ammoniakhaltigem Wasser und Fällen des Auszugs mit Salzsäure, Zimmtsäure erhalten, die als solche nach ihren Eigenschaften und der Zusammensetzung ihres Silbersalzes constatirt wurde. War bis zu 200° erhitzt worden, so bildete der Inhalt der Röhren eine feste graue amorphe Masse, die etwas Zimmtsäure enthielt aber nicht weiter untersucht werden konnte. Bertagnini vermuthet, durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf gewöhnliches Aldehyd werde sich eine mit der Zimmtsäure isomere Säure erhalten lassen (1).

Nelkensäure.

Wie Chiozza (2) mittheilt, fand Calvi die Zusammensetzung der Nelkensäure der von Gerhardt dafür vorgeschlagenen Formel $C_{20}H_{12}O_4$ entsprechend (es wurden 72,4 bis 72,7 pC. Kohlenstoff und 7,0 bis 7,3 pC. Wasserstoff erhalten); die Analyse des Barytsalzes habe einen dieser Formel entsprechenden Barytgehalt, die Untersuchung anderer Salze aber wechselnde und widersprechende Resultate ergeben. Die Dampfdichte der Säure fand Calvi wie Dumas = 6,4 bis 6,6, während die theoretische Dampfdichte sich aus Gerhardt's Formel = 5,7 ableitet; Calvi sucht die Ursache der Differenz in einer Veränderung der Nelkensäure bei höherer Temperatur. Er giebt noch an, dafs die Nelkensäure durch Destillation über wasserfreien Aetzbaryt zu einem neutralen Oel werde, welches dieselbe Zusammensetzung und Dampfdichte wie die Nelkensäure zu haben scheine (3).

(1) Vgl. S. 466. — (2) Cimento III, 419; Ann. Ch. Pharm. XCIX, 242; J. pr. Chem. LXX, 125; Chem. Centr. 1856, 829. — (3) Vgl. hingegen Jahresber. f. 1855, 634.

Salicylsäure.

Die Salicylsäure $C_{14}H_6O_6$ war früher allgemein als eine einbasische Säure betrachtet und nach der Ausdrucksweise der Typentheorie auf den Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$ mit der Formel $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$ bezogen worden. Mit dieser Betrachtungsweise stand die Existenz saurer Aetherarten der Salicylsäure in einem Widerspruch, den man durch Hypothesen auszugleichen versuchte, welche im Jahresber. f. 1854, S. 420 ff. Besprechung fanden. Eine genügendere Erklärung für die Existenz der sauren Aetherarten der Salicylsäure ergab sich, als Piria nachwies (Jahresber. f. 1855, S. 485), dafs diese Säure zu den zweibasischen zu rechnen, in der Ausdrucksweise der Typentheorie auf den Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ zu beziehen und als $\left.\begin{matrix}C_{14}H_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ zu betrachten sei. Gerhardt war hingegen der Ansicht (Jahresber. f. 1855, S. 487), die Salicylsäure verhalte sich bald wie eine einbasische, bald wie eine zweibasische Säure; für die Auffassung dieser Säure als einer einbasischen spreche namentlich ihre Beziehung zu dem Salicylamid; es sei die Salicylsäure bald auf den Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$, bald auf den Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ zu beziehen. Es wurde bereits S. 423 ff. die Verschiedenheit der Ansichten erörtert, ob eine und dieselbe Verbindung stets auf Einen Typus zu beziehen sei, oder ob man sie auf verschiedene Typen beziehen könne. Limpricht (1) bestreitet die letztere Betrachtungsweise, und findet gerade bei der Salicylsäure Gründe dagegen, dafs die Beziehung auf den einen oder den anderen Typus nur ein Hülfsmittel zur Darlegung des Verhaltens einer Verbindung sei; während man die Existenz des Salicylamids $C_{14}H_7NO_4$ als einen

(1) Ann. Ch. Pharm. XCVIII, 256; im Ausz. J. pr. Chem. LXVIII, 436; Chem. Centr. 1856, 555; ferner Ann. Ch. Pharm. XCIX, 249; im Ausz. J. pr. Chem. LXX, 76; Chem. Centr. 1856, 819.

Salicylsäure. Beweis dafür betrachtet hatte, dafs man die Salicylsäure auch als eine einbasische Säure betrachten könne, zeigt Limpricht, dafs die Salicylsäure auch in ihren Amidverbindungen sich den zweibasischen Säuren anschliefst und dafs auch diese Verbindungen darthun, in dieser Säure sei nicht ein einbasisches (1 Aeq. H vertretendes) Radical $C_{14}H_5O_4$, sondern ein zweibasisches (2 Aeq. H vertretendes) Radical $C_{14}H_4O_2$ anzunehmen.

Die Säuren mit einbasischem Radical bilden nur Amide, die sich von dem Typus $N\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}$ ableiten, die Säuren mit zweibasischem Radical Amidverbindungen vom Typus $N_2\begin{cases}H_2\\H_2\\H_2\end{cases}$ (neutrale Amide), $\left.\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$ (Aminsäuren) und $N\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}$ (Imide). Die Verbindung $C_{14}H_7NO_4$ war als ein neutrales Amid mit einbasischem Radical $N\begin{cases}C_{14}H_5O_4\\H\\H\end{cases}$ betrachtet worden; nach Limpricht ist aber diese Verbindung richtiger als Salicylaminsäure $\left.\begin{matrix}NH_3(C_{14}H_4O_2)\\H\end{matrix}\right\}O_2$ zu betrachten und kann aus ihr, wie aus anderen Aminsäuren, leicht das Imid $N\begin{cases}C_{14}H_4O_2\\H\end{cases}$ dargestellt werden.

Die *Salicylaminsäure* (1) $C_{14}H_7NO_4$ wurde aus Gaultheriaöl (saurem salicyls. Methyl) und concentrirtem wässerigem Ammoniak dargestellt (durch Erhitzen von salicyls. Ammoniak in einem Strom von Ammoniakgas liefs sie sich nicht erhalten); sie krystallisirt aus kochendem Wasser

(1) Frühere Angaben über diese, sonst als Salicylamid bezeichnete Verbindung von Cahours vgl. Ann. ch. phys. [3] X, 349 u. Berzelius' Jahresber. XXV, 488.

und Weingeist in langen Blättchen, deren gelbliche Färbung durch Behandlung mit Thierkohle nicht zu beseitigen ist; sie reagirt sauer, löst sich in wässerigen kohlens. Alkalien, ohne Kohlensäure auszutreiben, und krystallisirt nach dem Concentriren der Lösungen wieder unverändert; auch in warmer Ammoniakflüssigkeit löst sie sich leicht und krystallisirt bei dem Verdunsten des Lösungsmittels wieder unverändert. Bei dem Verdunsten der Lösung der Säure in concentrirtem Barytwasser scheiden sich concentrisch vereinigte, in Wasser leicht lösliche Nadeln von salicylamins. Baryt aus. Dieselben Eigenschaften hat das eben so dargestellte Strontiansalz; bei 100° getrocknet ist dieses $C_{14}H_6SrNO_4$. Das aus Kalkmilch und der Säure dargestellte, warzenförmig vereinigte und sehr leicht lösliche Krystalle bildende Kalksalz ist bei 100° getrocknet $C_{14}H_6CaNO_4$; ähnliche Krystalle bildet das Magnesiasalz. Die Verbindungen der Salicylaminsäure mit alkalischen Erden scheinen schon bei dem Verdunsten der Lösungen an der Luft durch die Kohlensäure der letzteren theilweise zersetzt zu werden. Durch genaue Zersetzung des Barytsalzes mit schwefels. Alkali und Eindampfen des Filtrats wurden das Kali- und das Natronsalz als strahlig-krystallinische Massen erhalten. Essigs. Kupferoxyd fällt aus der Lösung eines salicylamins. Salzes einen grünen, aus mikroscopischen Nadeln bestehenden Niederschlag, bei 100° getrocknet $C_{14}H_6CuNO_4$; salpeters. Silberoxyd fällt daraus grauweifse amorphe, bei dem Kochen mit der Flüssigkeit sich schwärzende Flocken, über Schwefelsäure getrocknet $C_{14}H_6AgNO_4$. — Die Salicylaminsäure schmilzt bei 132° und sublimirt bei dieser und etwas höherer Temperatur unverändert zu farblosen glänzenden Blättchen; bei stärkerem Erhitzen tritt bei 270° Sieden ein, Wasser und geringe Mengen secundärer Zersetzungsproducte (Phenol und kohlens. Ammoniak) entweichen, und wenn die Operation nach Verflüchtigung von 1/4 der Substanz unterbrochen wird, so besteht der Rück-

Salicylsäure.

Salicylsäure. stand aus *Salicylimid* (1). Letzteres, zur Entfernung unzersetzt gebliebener Salicylaminsäure mit kaltem Weingeist gewaschen, bildet ein gelbes, aus mikroscopischen Krystallnadeln bestehendes, bei 200° noch nicht schmelzendes Pulver; es ist unlöslich in Wasser, kaum löslich in siedendem Weingeist und Aether; es löst sich nicht in wässerigem, wohl aber unter gelber Färbung in weingeistigem Ammoniak und bleibt bei dem Verdunsten dieser Lösung anscheinend unverändert zurück; dieselbe Lösung wird durch Säuren entfärbt, giebt mit einfach-essigs. Bleioxyd einen weifsen, mit Silberlösung einen gelblichen, mit schwefels. Kupferoxyd einen schwach-grünlichen Niederschlag; durch Eisenchlorid wird das Salicylimid purpurn gefärbt. Seine Zusammensetzung ist $C_{14}H_5NO_2$ (Salicylaminsäure — 2 Aeq. Wasser). — Als in der Absicht, das neutrale Salicylamid darzustellen, unreines (wohl noch Methylsalicylsäure enthaltendes) salicyls. Methyl-Aethyl (dargestellt durch Destillation von methylsalicyls. Baryt mit ätherschwefels. Kali; die geringe Menge des Products verhinderte die Reinigung durch Rectification) mit wässerigem Ammoniak behandelt wurde, schieden sich schon nach 24 Stunden aus der ammoniakalischen Lösung Krystalle von Salicylaminsäure aus, während am Boden des Gefäfses noch unzersetzte ölige Flüssigkeit befindlich war; letztere wurde mit wässerigem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre während einiger Stunden auf 100° erhitzt, und die sich bildenden Krystalle von Aethylsalicylaminsäure aus Weingeist umkrystallisirt. Die *Aethylsalicylaminsäure* (welche sich aus dem durch Erhitzen von trockenem methylsalicyls. Kali mit Jodäthyl in zugeschmolzenen Röhren auf 100° dargestellten neutralen Salicyläther auch bei mehrtägiger Einwirkung von wässerigem Ammoniak in der Kälte bildete) krystalli-

(1) Die der Salicylaminsäure isomere Anthranilsäure zersetzt sich vollständig schon weit unter 270°, und das Destillat besteht gröfstentheils aus Anilin.

Salicylsäure.

sirt aus der heifsen wässerigen Lösung in farblosen feinen Nadeln, aus der Lösung in Weingeist und Aether in etwas dickeren Krystallen; sie schmilzt bei dem Kochen mit einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Menge Wasser zu einem Oel, für sich erhitzt erst bei etwa 110° und erstarrt wieder krystallinisch; sie sublimirt schon bei niedrigerer Temperatur. Sie reagirt schwach sauer, löst sich in erwärmter Kalilauge und scheidet sich beim Erkalten wieder aus; die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid purpurn, von schwefels. Kupferoxyd grün gefärbt, und durch einfach-essigs. Bleioxyd nach Zusatz von Ammoniak gefällt; sie löst sich bei gelindem Erwärmen mit Salzsäure, Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure, und wird aus den ersteren Lösungen beim Erkalten, aus der letzten durch Wasser abgeschieden. Sie ist $C_{18}H_{11}NO_4$ und bildet sich aus dem salicyls. Methyl-Aethyl entsprechend der Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}C_{14}H_4O_2\\(C_4H_5)(C_2H_3)\end{matrix}\right\}O_4 + NH_3 = \left.\begin{matrix}NH(C_4H_5)(C_{14}H_4O_2)\\H\end{matrix}\right\}O_2 + C_2H_4O_2;$$

Bei weiterer Einwirkung von Ammoniak würde, nach Limpricht's Vermuthung, das neutrale Salicylamid $C_{14}H_8N_2O_2$ gebildet :

$$\left.\begin{matrix}NH(C_4H_5)(C_{14}H_4O_2)\\H\end{matrix}\right\}O_2 + NH_3 = N_2\left\{\begin{matrix}C_{14}H_4O_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right. + C_4H_6O_2.$$

Die von Gerhardt und Chiozza (1) als Benzoylsalicylamid bezeichnete Verbindung $C_{28}H_{11}NO_6$ hat auch Limpricht in derselben Weise (durch Erhitzen gleicher Aequivalente Salicylaminsäure und Chlorbenzoyl auf 140°) dargestellt. Er beobachtete noch für diese Verbindung, welche er als *Benzoylsalicylaminsäure* $\left.\begin{matrix}NH(C_{14}H_5O_2)(C_{14}H_4O_2)\\H\end{matrix}\right\}O_2$ betrachtet, dafs sie sich in Alkalien mit intensiv gelber

(1) Jahresber. f. 1858, 464 f.; vgl. in diesem Jahresbericht bei Amiden.

Salicylsäure. Färbung, doch gewöhnlich unter Zersetzung zu Benzoësäure und Salicylaminsäure, auflöst; dafs bei dem Verdunsten ihrer Lösung in heifsem wässerigem Ammoniak sie sich wieder abscheidet; Säuren fällen ebenfalls die unveränderte Benzoylsalicylaminsäure und Silberlösung fällt benzoylsalicylamins. Silberoxyd als einen gelben Niederschlag. — Wird die Benzoylsalicylaminsäure bei 270° erhalten, bis etwa $1/3$ der Substanz sich verflüchtigt hat, so enthält der Rückstand (in dem Destillat sind Wasser, Benzoësäure und ölige Producte enthalten) *Benzoylsalicylimid*; letzteres kann von noch unzersetzter Benzoylsalicylaminsäure durch Auskochen mit kleinen Mengen Weingeist befreit werden, und krystallisirt nach dem Lösen in einer grofsen (mindestens der 1000fachen) Menge kochenden Weingeists in kleinen gelblichen Nadeln; es hat die Zusammensetzung $C_{28}H_9NO_4 = C_{28}H_{11}NO_6 - 2\ HO$. — Die Existenz des Salicylimids und des Benzoylsalicylimids sprechen nach Limpricht dafür, in der Salicylsäure die zweibasische Atomgruppe $C_{14}H_4O_2$ anzunehmen und diese Säure selbst als eine zweibasische zu betrachten. — Versuche, durch Einwirkung des Aethylamins und des Diäthylamins auf saures salicyls. Methyl Aethylsalicylaminsäure und Diäthylsalicylaminsäure zu erhalten, gelangen nicht; ebensowenig die Darstellung von Anilidverbindungen der Salicylsäure.

Gerbsäure. W. Knop (1) hat eine vorläufige Mittheilung über die Einwirkung der schwefligs. Salze der fixen Alkalien auf die Gerbsäure gemacht; er findet diese schwefligs. Salze zur Untersuchung des Verhaltens gegen nichtflüchtige organische Substanzen geeigneter, als das schwefligs. Ammoniak, dessen Einwirkung auf die Gerbsäure er früher (2) untersuchte. Durch Behandeln der Eichengerbsäure mit schwefligs. Natron erhielt er eine die Reactionen der Gallus-

(1) Chem. Centr.. 1856, 518. — (2) Jahresber. f. 1852, 479; f. 1854, 430; f. 1855, 496.

säure zeigende aber in flimmernden Blättchen krystallisirende Substanz, und einen an sich farblosen aber in verdünnter Schwefelsäure sich mit rother Färbung (und zwar je nach der Menge des zugesetzten Wassers mit sehr verschiedener Nuancirung) lösenden Körper. Näheres ist noch nicht angegeben.

Gerbsäure.

Rochleder (1) machte über die Einwirkung der Alkalien und namentlich des Baryts auf die Gerbsäuren eine vorläufige Mittheilung, in welcher er zunächst einen Apparat beschrieb, diese Einwirkung bei Abschlufs der Luft (in einer Wasserstoffatmosphäre) vor sich gehen zu lassen. Nach einer späteren vorläufigen Mittheilung Rochleder's (2) haben Versuche von Kawalier ergeben, dafs mehrere Stoffe, welche bei Behandlung mit verdünnten Säuren in der Wärme krystallisirbaren Zucker geben, diesen auch bei solcher Behandlung mit Alkalien liefern; eine gelbe krystallisirte Substanz aus den Zweigen der Thuja occidentalis wird z. B., wie durch Säuren, auch durch Alkalien in Wasserstoffgas zu krystallisirbarem Traubenzucker und einem gelben krystallisirbaren, dem Quercetin ähnlichen, durch Ammoniak sich bläulich-grün färbenden Körper zerlegt; Galläpfelgerbsäure gab bei gleicher Behandlung Gallussäure und einen amorphen, etwas bitterlich und säuerlich schmeckenden, dem arabischen Gummi ähnlichen Körper von der Zusammensetzung $C_{12}H_{11}O_{11}$, aber keinen Zucker.

Kino-Gerbsäure.

Hennig (3) hat über die Gerbsäure im Kino weitere Mittheilungen gemacht, auf welche wir hier nicht specieller eingehen können.

(1) Wien. Acad. Ber. XVIII, 3; J. pr. Chem. LXVIII, 405; Chem. Centr. 1856, 557. — (2) Wien. Acad. Ber. XXII, 558; Chem. Centr. 1857, 234. — (3) Arch. Pharm. [2] LXXXV, 150; vgl. Jahresber. f. 1853, 484; f. 1854, 438.

Gallussäure.

Zur Bereitung der Gallussäure im Grofsen empfiehlt Steer (1), 100 Pfund der besten türkischen Galläpfel möglichst klein gestofsen mit Wasser zu einem dünnen Brei anzurühren, 10 Tage lang unter öfterem Umrühren und Ersatz des eingesogenen Wassers stehen zu lassen, nach Zusatz von noch etwas Wasser die Flüssigkeit zu decantiren, den Rückstand in einem hölzernen Verdrängungsapparat mit Wasser zu extrahiren, sämmtliche Auszüge nach dem Absetzen zu decantiren und coliren, die Flüssigkeit an einem mäfsig warmen Ort in grofsen Schalen leicht bedeckt stehen zu lassen, bis sich alle Gallussäure (im Verlauf von 3 bis 4 Monaten) ausgeschieden hat, die gelbrothe Gallussäure mit destillirtem Wasser abzuspülen, zu trocknen (die getrocknete Säure aus 100 Pf. Galläpfeln betrug durchschnittlich 24 Pf.), in siedendem Wasser zu lösen, in der Wärme absetzen zu lassen und zu decantiren, die decantirte Flüssigkeit mit gereinigter Blutkohle zu erhitzen, durch eisenfreies Papier zu filtriren, das Filtrat krystallisiren zu lassen und die reine Säure zum Schutz vor eisenhaltigem Staube sogleich zu verpacken.

Ameisensäure.

Berthelot hatte früher (2) gefunden, dafs das Kohlenoxyd sich bei Gegenwart von Kali mit dem Wasser zu Ameisensäure vereinigen kann. Anknüpfend an Gay-Lussac's Wahrnehmung, dafs bei der Zersetzung der Oxalsäure durch Hitze ($C_4H_2O_8 = C_2O_4 + C_2O_2 + H_2O_2$) das Kohlenoxyd theilweise sich im Entstehungszustand mit Wasser zu Ameisensäure vereinigt, hat Berthelot jetzt (3) gesucht, das bei dieser Zersetzung entstehende Kohlenoxyd vollständiger in Ameisensäure überzuführen, und er fand, dafs dies gelingt, wenn man Glycerin zugegen sein läfst.

(1) Wien. Acad. Ber. XXII, 249; Chem. Centr. 1857, 105. — (2) Jahresber. f. 1855, 500. — (3) Compt. rend. XLII, 447; Instit. 1856, 86; Ann. ch. phys. [3] XLVI, 477; J. pharm. [3] XXIX, 321; Arch. ph. nat. XXXI, 345; Ann. Ch. Pharm. XCVIII, 139; Chem. Centr. 1856, 257; J. pr. Chem. LXVIII, 146.

Ameisensäure.

Werden in einer 2 Liter haltenden Retorte 1 Kilogrm. käufliche Oxalsäure, 1 Kilogrm. syrupdickes Glycerin und 100 bis 200 Grm. Wasser gelinde (kaum über 100°) erwärmt, so tritt bald lebhafte Kohlensäureentwickelung ein; nach 12 bis 15 Stunden ist alle Oxalsäure zersetzt, die Hälfte ihres Kohlenstoffgehalts als Kohlensäure weggegangen, eine geringe Menge ameisensäurehaltigen Wassers überdestillirt, und in der Retorte das Glycerin mit fast sämmtlicher gebildeter Ameisensäure rückständig; zur Abscheidung der letzteren destillirt man den Rückstand nach Zusatz von ½ Liter Wasser und steter Erneuerung des überdestillirten Wassers, bis etwa 6 bis 7 Liter Flüssigkeit übergegangen sind, die fast alle Ameisensäure enthalten; das rückständige Glycerin kann zur Umwandlung neuer Mengen Oxalsäure in Ameisensäure dienen. Die Oxalsäure giebt nach diesem Verfahren fast genau die nach der Gleichung : $C_4H_2O_8$, 4 HO = C_2O_4 + 4 HO + $C_2H_2O_4$ zu erwartende Menge Ameisensäure, und letztere wird dabei sehr rein und frei von Oxalsäure erhalten. Wichtig ist, dafs die Zersetzung der Oxalsäure nur langsam vor sich gehe; bei zu starker Erwärmung tritt verstärkte Kohlensäureentwickelung ein, die dann aufhört, und nun steigt die Temperatur in der Retorte auf 190 bis 200°, wo eine Kohlenoxydgasentwickelung beginnt, herrührend von der Zersetzung der im Glycerin gelösten Ameisensäure. Auch reine Ameisensäure, in verschlossenen Gefäfsen während einiger Stunden auf 200 bis 250° erhitzt, zersetzt sich grofsentheils zu Wasser und Kohlenoxydgas.

Ganz entsprechend giebt nach A. H. Church (1) die Aetheroxalsäure (auch die unreine, wie sie aus dem Kalisalz durch Zusatz einer äquivalenten Menge Schwefelsäure erhalten wird) bei dem Erhitzen mit Glycerin auf 100°

(1) Phil. Mag. [4] XI, 527; Ann. Ch. Pharm. C, 256; J. pr. Chem. LXIX, 316.

Ameisensäure.

ameisens. Aethyloxyd in reichlicher Menge. Bei dem Erhitzen von Methylätheroxalsäure mit Glycerin scheint sich eben so ameisens. Methyloxyd zu bilden.

Bei der Einwirkung von Chlorschwefel ClS auf ameisens. Baryt bilden sich nach Heintz (1), unter gleichzeitiger Entstehung von Chlorbaryum und schwefels. Baryt und Abscheidung von freiem Schwefel, Ameisensäurehydrat und Kohlenoxydgas; $4 (BaO, C_2HO_3) + 3 ClS = 2 S + BaO, SO_3 + 3 BaCl + 4 CO + 2 C_2H_2O_4$. Ameisensäurehydrat läfst sich darstellen durch Mischen von 4 Aeq. eines trockenen ameisens. Salzes mit 4 Aeq. Wasser (um die Bildung von Kohlenoxyd zu vermeiden), allmäligen Zusatz von 3 Aeq. Chlorschwefel ClS, Abdestilliren des Ameisensäurehydrats bei 110 bis 120° und Rectificiren des letzteren über etwas ameisens. Bleioxyd. Heintz giebt noch an, dafs sich das Ameisensäurehydrat nicht durch Erhitzen saurer Alkalisalze bereiten lasse, da die Darstellung solcher Salze nicht gelinge (2).

Es war bereits früher von Wöhler (3) beobachtet worden, dafs sich bei der Darstellung der möglichst entwässerten Ameisensäure durch Zersetzung des ameisens. Bleioxyds mittelst Schwefelwasserstoffs manchmal eine organische Schwefelverbindung bildet; über die letztere hat Limpricht (4) nun Folgendes mitgetheilt. Wenn die Zersetzung des ameisens. Bleioxyds durch Schwefelwasserstoff über 100°, und namentlich wenn sie bei 200 bis 300° stattfindet, enthält die überdestillirende Ameisensäure die Schwefelverbindung, welche aus dem Destillat in kleinen Nadeln auskrystallisirt. Diese, stets in nur geringer Menge sich bildende, schwach knoblauchartig riechende Verbindung kann aus Alkohol umkrystallisirt werden; in Wasser ist

(1) In der S. 296 angef. Abhandl. — (2) Vgl. Bineau's Angaben im Jahresber. f. 1847 u. 1848, 546. — (3) Jahresber. f. 1854, 549. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCVII, 361; im Ausz. J. pr. Chem. LXVIII, 157; Chem. Centr. 1856, 447.

sie unlöslich: sie schmilzt bei etwa 120° und sublimirt schon in niedrigerer Temperatur zu kleinen durchsichtigen Krystallen. Limpricht hält sie für eine der Thiacetsäure (1) homologe Verbindung $C_2H_2O_2S_2$ (= $C_2H_2O_4$ + 2 HS − 2 HO) und bezeichnet sie hiernach als *Thioformylsäure*. (Der Schwefelgehalt entsprach der angeführten Formel; den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt ergaben aber die Analysen zu hoch und wenig übereinstimmend.) Die weingeistige Lösung reagirt nicht auf Lackmus; sie giebt mit essigs. Bleioxyd einen gelblichen, bei dem Erwärmen mit der Flüssigkeit sich schwärzenden Niederschlag, mit salpeters. Silberoxyd einen anfangs weifsen aber bald sich schwärzenden Niederschlag. In Kalilauge löst sich die Thioformylsäure selbst bei dem Kochen nur wenig; in Schwefelammonium ist sie unlöslich.

Essigsäure.

Nach Heintz (2) giebt wasserfreies essigs. Natron bei Einwirkung von Chlorschwefel ClS wasserfreie Essigsäure (4 [NaO, $C_4H_3O_3$] + 3 ClS = 3 NaCl + NaO, SO_3 + 2 S + 2 $C_8H_6O_6$), welche auf diese Art sich indessen nicht darstellen läfst, da sie mit anderen, namentlich schwefelhaltigen Körpern verunreinigt erhalten wird (schüttet man das essigs. Natron zu dem Chlorschwefel, so entsteht auch eine geringe Menge einer mit Wasser nicht mischbaren und darin untersinkenden Flüssigkeit, die leichter flüchtig als Wasser ist). Auch durch Zersetzen des essigs. Quecksilberoxyduls bei möglichst niedriger Temperatur läfst sich die wasserfreie Essigsäure nicht darstellen; dieses Salz zersetzt sich erst bei 250 bis 300°, und es entsteht dabei eine Mischung von Essigsäurehydrat mit Aceton und einer an Sauerstoff reicheren, von der Ameisensäure verschiedenen Substanz.

Nach Damour (3) wird das basisch-essigs. Lanthanoxyd, welches sich aus einer Lösung von Lanthanoxyd

(1) Jahresber. f. 1854, 486. — (2) In der S. 296 angef. Abhandl. — (3) Compt. rend. XLIII, 976; Instit. 1856, 420; Ann. Ch. Pharm. CI, 365; Chem. Centr. 1857, 127.

Essigsäure. oder kohlens. Lanthanoxyd in einem Ueberschusse von Essigsäure nach dem Verdünnen derselben mit viel Wasser und Uebersättigung mit Aetzammoniak in der Kälte in Form von gallertartigen durchscheinenden Flocken ausscheidet, durch Jod intensiv blau gefärbt. Setzt man dem gleich nach seiner Ausscheidung abfiltrirten und mit kaltem Wasser ausgewaschenen basischen Salz einige Jodkörnchen zu, so verbreitet sich von diesen aus eine erst violette und dann dunkelblaue Färbung durch die ganze Masse; die Färbung der letzteren wird beschleunigt durch Benetzen mit etwas Alkohol. Die gebläute Masse entfärbt sich nicht bei dem Waschen mit kaltem Wasser oder dem Trocknen in der Kälte; sie entfärbt sich beim Erwärmen auf 80° (bei welcher Temperatur das Salz noch Wasser zurückhält), oder in Wasser suspendirt bei längerem Kochen (wird der das entfärbte Salz enthaltenden Flüssigkeit Jod und sehr wenig Ammoniak zugesetzt, so tritt wieder Färbung und Abscheidung gebläuter Flocken des basischen Salzes ein) oder auf Zusatz von Essigsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure oder überschüssigem Ammoniak. — Das basisch-essigs. Lanthanoxyd wird nur dann durch Jod gebläut, wenn es frei von Ceroxyd ist; andere basische Lanthanoxydsalze oder dem basisch-essigs. Lanthanoxyd entsprechend dargestellte Salze von Thonerde, Yttererde oder Ceroxyd werden durch Jod nicht gebläut. — Damour betrachtet es als wahrscheinlicher, dafs das Jod in dem gebläuten basisch-essigs. Lanthanoxyd nur im fein zertheilten Zustand enthalten sei, als dafs man hier eine wahre chemische Verbindung anzunehmen habe.

Ueber essigs. und butters. Eisenoxyd hat Overbeck (1) Mittheilungen veröffentlicht. — E. Mayer (2) hat Unter-

(1) Arch. Pharm. [2] LXXXVI, 130. — (2) N. Jahrb. Pharm. VI, 185; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VI, 182.

suchungen über die verschiedenen Verbindungen der Essigsäure mit dem Eisenoxyd angestellt. Eine Lösung, welche Fe_2O_3, 3 $C_4H_3O_3$ enthält, scheide bei Winterkälte dieses Salz in glänzenden dunkelrothen Krystallblättchen ab, die 4 HO enthalten, bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft zu einem ochergelben Pulver verwittern und später auch Essigsäure verlieren, in verschlossenen Gefäfsen allmälig sich verflüssigen; bei dem Verdunsten jener Lösung im leeren Raume oder an der Luft bei niedriger Temperatur enthalte der Rückstand auf 1 Aeq. Eisenoxyd 1 Aeq. Essigsäure.

Aldehyd.

Bezüglich der Krystallform des Aldehyd-Ammoniaks (1) hat Heufser (2) Bemerkungen mitgetheilt, nach welchen er es noch als unentschieden betrachtet, ob diese Verbindung rhomboëdrisch oder in monoklinometrischen Combinationen krystallisire.

Aceton.

Kane (3) hatte durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Aceton, je nach dem Mengenverhältnifs dieser beiden Substanzen, zwei schwefelhaltige organische Säuren erhalten, und für das Kalksalz der einen, der Mesitylschwefelsäure, die Zusammensetzung CaO, C_6H_5O, SO_3 nach einer unvollständigen Analyse gegeben, für das Kalksalz der anderen 2 CaO, C_6H_5O, 2 SO_3. Die Existenz dieser Säuren war bezweifelt worden; Hlasiwetz (4) hat nun einige Versuche darüber angestellt. Er erhielt durch Einwirkung von Schwefelsäurehydrat oder von rauchender Schwefelsäure auf Aceton nach sehr verschiedenen Verhältnissen, wobei der starken Wärmeentwickelung wegen abgekühlt wurde, späteres Verdünnen der Mischung, Sättigen mit kohlens. Kalk, Auspressen und Filtriren und Eindampfen

(1) Vgl. Jahresber. f. 1853, 437; f. 1855, 506. — (2) Pogg. Ann. XCIX, 171. — (3) Pogg. Ann. XLIV, 479; Berzelius' Jahresber. XIX, 587. — (4) Wien. Acad. Ber. XXI, 225; J. pr. Chem. LXIX, 365; Chem. Centr. 1856, 787.

Aceton. des Filtrats bei gelinder Wärme unter Beseitigung des sich ausscheidenden schwefels. Kalks niemals das zweite von Kane angegebene Kalksalz, sondern stets ein als das Kalksalz der Mesitylschwefelsäure betrachtetes Product in kleinen Krystallen oder als gummiartige Masse. Zur Reinigung desselben löste er es in heifsem Alkohol und fällte aus der von beigemischtem schwefels. Kalk abfiltrirten Flüssigkeit mittelst Aether das Kalksalz als einen gelatinösen Brei, welcher getrocknet ein weifses oder schwach gelbliches Pulver gab. Das so erhaltene, doch von Hlasiwetz selbst noch als unrein betrachtete Kalksalz gab, erst im leeren Raume und dann bei 100° getrocknet, 27,8 bis 28,7 pC. Kohlenstoff, 4,0 bis 4,1 Wasserstoff, 20,3 bis 22,7 Kalk; Hlasiwetz glaubt, dafs diesem Salz die Formel CaO, C_6H_5O, S_2O_4 zukomme, und die s. g. Mesitylschwefelsäure HO, C_6H_5O, S_2O_4 sei. Durch genaue Zersetzung der wässerigen Lösung des Kalksalzes mit schwefels. Kupferoxyd und Eindampfen des Filtrats wurde ein dunkelgrüner Rückstand erhalten, aus dessen Lösung in siedendem Alkohol sich grünliche Krystallnadeln ausschieden, deren Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Kupferoxyd der Formel $CuO, C_6H_5O, S_2O_4 + 2\,HO$ entsprach (in diesem Salze so wenig wie in dem Kalksalz wurde der Gehalt an Schwefel bestimmt). Durch Zersetzen des Kalksalzes mit kohlens. Ammoniak, Eindampfen des Filtrats, Ausziehen des Rückstands mit starkem Alkohol und Verdunstenlassen der Lösung wurde eine butterartige zerfliefsliche Krystallmasse erhalten, die bei dem Erhitzen mit Kali Ammoniak entwickelte und Mesityloxyd überdestilliren liefs. — Hlasiwetz knüpft an die Mittheilung dieser Versuche noch Betrachtungen über das Mesityloxyd und einige andere von dem Aceton sich ableitende Substanzen, bezüglich deren wir auf die Abhandlung selbst verweisen müssen.

Valeriansäure. Ueber das valerians. Ammoniak, namentlich die Darstellung des krystallisirten für pharmaceutische Zwecke durch Zuführen von Ammoniakgas zu Valeriansäurehydrat,

haben Laboureur (1) und E. Robiquet (2) Mittheilungen gemacht.

Fette im Allgemeinen.

Nach Versuchen von Pelouze (3) ist die Anwesenheit von Wasser für die Verseifung von Fetten nicht nothwendig, sondern auch wasserfreie Oxyde bewirken dieselbe. Wird ein Gemenge von wasserfreiem Aetzkalk und Talg gegen 250° erhitzt, so geht vollständige Verseifung vor sich; die sich bildende Kalkseife giebt bei Einwirkung von Säuren 95 bis 96 pC. vom Gewichte des angewendeten Talgs an fetten Säuren, an Wasser giebt sie Glycerin nebst einer kleinen Menge des Kalksalzes einer nicht näher untersuchten Säure ab; während der Verseifung verflüchtigen sich Wasser, Aceton und Glycerin, zusammen 2 bis 3 pC. vom Gewicht des Talgs betragend. Für die vollständige Verseifung von 100 Th. Talg genügen 10 Th. Kalk, bei Anwendung von 12 bis 14 Th. Kalk geht der Procefs aber viel leichter vor sich; bei dem Arbeiten mit grofsen Mengen tritt, auch wenn nicht über 250 bis 260° erhitzt wurde, leicht stürmische Einwirkung unter beträchtlicher Temperaturerhöhung und Verkohlung der Masse ein. Wasserfreier Baryt, Strontian und Bleioxyd bewirken gleichfalls Verseifung der Fette. Bei der Verseifung mittelst wasserfreier Metalloxyde wird die ganze Menge der in dem Fett enthaltenen Säuren in der Seife erhalten, aber ein Theil des Glycerins wird dabei zersetzt. — Sehr leicht und rasch werden die Fette durch Kalkhydrat bei 210 bis 250 verseift (10 bis 12 pC. vom Gewichte des Fettes an Kalkhydrat genügen; bei Anwendung von 15 pC. Kalkhydrat geht die Verseifung noch leichter vor sich); das Glycerin bleibt dann mit der Kalkseife zu einer weifsen durchschei-

(1) J. pharm. [3] XXX, 350; vgl. Lefort daselbst XXXI, 103. — (2) J. pharm. [3] XXXI, 9. — (3) Compt. rend. XLII, 1081; Instit. 1856, 219; Ann. ch. phys. [3] XLVII, 371; Arch. ph. nat. XXXII, 330; J. pr. Chem. LXIX, 456; Dingl. pol. J. CXLI, 186; Chem. Centr. 1856, 619.

Fette im Allgemeinen. nenden amorphen Masse gemengt, aus welcher sich durch Wasser leicht das Glycerin ausziehen, durch verdünnte Säuren die fetten Säuren abscheiden lassen. — Wasserfreie Säuren zersetzen die Fette in der Hitze, doch nur langsam und unvollständig. Bei mehrstündigem Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in auf 250° erhitzten Talg bildeten sich reichliche Dämpfe von Chlorhydrin (1), und der Rückstand gab an Alkalien etwa die Hälfte seines Gewichts an fetten Säuren ab; ein grofser Theil des Talgs war unverseift geblieben und mit färbenden Substanzen gemischt.

Langenbeck und Städeler (2) haben bei Untersuchungen über die Wirkung der Verbindungen des Kupferoxyds mit fetten Säuren auf den Organismus gefunden, dafs die Kupfersalze fetter Säuren mit hohem Atomgewicht viel weniger giftig sind, als die Kupfersalze der niedrigeren flüchtigen Glieder der Reihe der fetten Säuren.

Leberthran. Luck (3) beobachtete, dafs ein trüber Rest von Leberthran nach vorgängigem Erwärmen bei 5° krystallinische Blättchen einer fetten Säure absetzte, die er durch Verseifen, Fällen der Lösung der Natronseife in Wasser mittelst Bleiessig, Auswaschen des getrockneten Niederschlags mittelst Aether, Zersetzen des Rückstands durch Salzsäure und Umkrystallisiren der abgeschiedenen Säure aus Alkohol zu reinigen suchte; die so erhaltene, bei 63 bis 64° schmelzende, bei 60° sehr deutlich krystallinisch erstarrende Säure, welche er als *Gadinsäure* bezeichnet und nach der Analyse des Baryt- und Silbersalzes als HO, $C_{29}H_{28}O_3$ betrachtet, hält er für die in dem Leberthrane überhaupt enthaltene feste fette Säure.

Paranufsöl. Caldwell (4) hat das Oel untersucht, welches in den s. g. Paranüssen (von Bertholletia excelsa) enthalten ist.

(1) Jahresber. f. 1853, 455. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCVII, 155; im Ausz. J. pr. Chem. LXVIII, 247; Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. XCI, 32. — (3) N. Jahrb. Pharm. VI, 249; Chem. Centr. 1857, 191. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCVIII, 120; J. pr. Chem. LXVIII, 251.

Nach Toel enthalten die Kerne dieser Nüsse 50 pC. eines auspreſsbaren fetten Oels. Caldwell fand dieses blaſsgelbe, geruchlose, bei 0° allmälig vollständig zu einer talgartigen Masse erstarrende Oel aus Stearin, Palmitin und Elaïn bestehend.

Erdnuſsöl.

Scheven und Göſsmann (1) untersuchten mehrere Verbindungen der von dem Letzteren in dem Oel der Früchte von Arachis hypogaea L. aufgefundenen *Arachinsäure* (2). — Das Kalisalz wurde dargestellt durch mehrtägiges Kochen von Arachinsäure mit concentrirter Kalilauge, Eindampfen zur Trockene bei gelinder Wärme, Ueberführen des überschüssigen Kali's in kohlens. Kali, Ausziehen des arachins. Kali's mit 95 procentigem Alkohol und mehrmaliges Umkrystallisiren. Eine concentrirte alkoholische Lösung des Salzes erstarrt zu einer durchsichtigen Gallerte, die auf Flieſspapier zu einem lockeren krystallinischen Pulver eintrocknet; aus einer verdünnteren Lösung scheidet es sich in deutlicheren Krystallen ab. Das neutrale Salz, KO, $C_{40}H_{39}O_3$, löst sich in dem 15- bis 20 fachen Gewicht Wasser klar auf, aber bei Verdünnung der Lösung mit viel Wasser scheidet sich saures arachins. Kali in glänzenden Blättchen ab. Das Natronsalz verhält sich dem Kalisalz ganz ähnlich. — Das Ammoniaksalz krystallisirt aus einer mit Ammoniak gesättigten mäſsig concentrirten alkoholischen Lösung der Arachinsäure in Nadeln, die bei gewöhnlicher Temperatur zu einem weiſsen Krystallpulver zerfallen und an der Luft allmälig Ammoniak abgeben. — Das Magnesiasalz wurde aus einer alkoholischen Lösung von arachins. Ammoniak durch eine kalt gesättigte alkoholische Lösung von essigs. Magnesia gefällt und der Niederschlag durch Kochen wieder gelöst; aus der erkaltenden Flüssigkeit schied es sich in sternförmig gruppirten Prismen

(1) Ann. Ch. Pharm. XCVII, 257; im Ausz. J. pr. Chem. LXVIII, 179; Chem. Centr. 1856, 309; Chem. Gaz. 1856, 181; Ann. ch. phys. [3] XLVII, 382. — (2) Jahresber. f. 1853, 442.

Erdnufsöl. $MgO, C_{40}H_{39}O_3$ ab. Es ist unlöslich in Wasser; bei längerer Einwirkung von Alkohol, namentlich in der Wärme, wird dem Salze Säure entzogen. Aehnliche Eigenschaften haben das Baryt-, das Strontian- und das Kalksalz, weifse krystallinische Pulver. — Das Kupfersalz $CuO, C_{40}H_{39}O_3$ wird bei Mischung alkoholischer Lösungen von arachins. Ammoniak und essigs. Kupferoxyd als ein blaugrüner, anfangs amorpher, dann krystallinisch werdender Niederschlag gefällt; aus der Lösung in siedendem Alkohol scheidet es sich nadelförmig krystallinisch aus. Das Silbersalz wird in entsprechender Weise als ein amorpher, am Licht sich nur schwach violett färbender Niederschlag erhalten; es krystallisirt aus der Lösung in siedendem Alkohol in weifsen Prismen. — Bezüglich des schon früher beschriebenen arachins. Aethyloxyds heben Scheven und Göfsmann noch hervor, dafs die Arachinsäure schon unter Mitwirkung organischer Säuren, z. B. der Essigsäure, ätherificirt wird, und dafs sie selbst schon bei längerem Kochen mit Alkohol die Aethyloxydverbindung bildet (1). — *Arachamid* $C_{40}H_{41}NO_2$ wurde erhalten durch längeres Zusammenstellen von Erdnufsöl mit überschüssiger alkoholischer Ammoniakflüssigkeit, Verdunsten des Alkohols und überschüssigen Ammoniaks nach Zusatz von Wasser, Auspressen des Rückstandes und wiederholtes Umkrystallisiren

(1) Ueber den Methyl- und den Amyläther der Arachinsäure hat Caldwell (Ann. Ch. Pharm. CI, 97; Chem. Centr. 1857, 358) Angaben gemacht. Beide wurden erhalten durch Einleiten von salzs. Gas in die Lösung der Arachinsäure in der Alkoholart, und Umkrystallisiren der abgeschiedenen Aetherart aus Alkohol bis der Schmelzpunkt constant blieb. Das arachins. Methyloxyd $C_{42}H_{42}O_4$ bildet weifse perlmutterglänzende Schuppen, ist leicht löslich in Alkohol und in Aether, schmilzt bei 54 bis 54°,5, läfst sich nicht ohne Zersetzung verflüchtigen. Das arachins. Amyloxyd $C_{50}H_{50}O_4$ hat ganz ähnliche Eigenschaften; es schmilzt bei 44,8 bis 45°. Bei der Untersuchung, welche Säuren aus dem Erdnufsöl zu erhalten sind, fand Caldwell nur Arachinsäure, Palmitinsäure und Hypogäsäure, keine Stearinsäure.

Erdnussöl.

desselben aus Alkohol. Das Amid der Arachinsäure löst sich ziemlich leicht in heifsem 95 procentigem Alkohol, krystallisirt in sternförmig gruppirten Prismen, ist unlöslich in Wasser, schmilzt bei 98 bis 99°. Durch Erhitzen des Ammoniaksalzes in einem Strom von Ammoniakgas, oder durch Erwärmen des Aethers in Ammoniakgas auf 60°, oder durch längeres Erhitzen des Aethers mit alkoholischer Ammoniakflüssigkeit auf 100° liefs sich dieses Amid nicht erhalten. — *Arachin* wurde nach Berthelot's Verfahren, durch Erhitzen gleicher Theile syrupdicken Glycerins und Arachinsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 210° (bei 100° schien keine Einwirkung einzutreten), wiederholtes Umschmelzen des Products in heifsem Wasser (zur Entfernung des überschüssigen Glycerins) und Umkrystallisiren aus einer Mischung von Aether und wasserfreiem Alkohol erhalten. Es ist eine den natürlichen neutralen Fetten ähnlich sehende Masse, sehr schwer löslich in 90 procentigem Alkohol, leichter löslich in wasserfreiem Alkohol und in Aether; bei rascher Ausscheidung aus der Lösung bildet es eine flockige Masse, langsam ausgeschieden ist es deutlich krystallinisch; es schmilzt bei 70°. Die Zusammensetzung entsprach der Formel $C_{126}H_{124}O_{14} = C_6H_8O_6 + 3\ C_{40}H_{40}O_4 - 4\ HO$; die von Berthelot (1) bezüglich der Fette gefundenen Resultate hätten die Zusammensetzung $C_{126}H_{122}O_{12} = C_6H_8O_6 + 3\ C_{40}H_{40}O_4 - 6\ HO$ erwarten lassen.

Nach Berthelot (2) geht die Arachinsäure, wie die Stearinsäure, mit dem Glycerin nach 3 Verhältnissen Verbindung ein, und bildet damit Monarachin, Diarachin und Triarachin; die von Scheven und Göfsmann erhaltene und als Arachin beschriebene Masse ist nach Berthelot ein Gemenge von Diarachin und freier Arachinsäure. *Monarachin* $C_{46}H_{46}O_8 = C_6H_8O_6 + C_{40}H_{40}O_4 - 2\ HO$ wird

(1) Jahresber. f. 1854, 450. — (2) Ann. ch. phys. [3] XLVII, 355; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 837.

Erdnufsöl. erhalten durch 8stündiges Erhitzen von Arachinsäure mit Glycerin auf 180° (nicht stärker), Reinigen des Products vom überschüssigen Glycerin mittelst Wassers und von freier Arachinsäure durch Behandeln mit Kalk und etwas Aether; es ist eine neutrale weiſse Masse, fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem Aether, aus welcher Lösung es sich feinkörnig abscheidet. *Diarachin* $C_{86}H_{86}O_{12} = C_6H_8O_6 + 2\ C_{40}H_{40}O_4 - 2\ HO$ wird erhalten durch 6stündiges Erhitzen von Arachinsäure und Glycerin auf 200 bis 230°, oder durch 8stündiges Erhitzen von Monarachin mit Arachinsäure und einer Spur Wasser auf 200 bis 230°; wie die vorhergehende Verbindung gereinigt bildet es eine der letzteren ganz ähnliche Masse, welche sich aus der Lösung in siedendem Aether gleichfalls körnig ausscheidet (auch unter dem Mikroscop läſst sich daran Nichts Krystallinisches wahrnehmen), bei 75° schmilzt und bei 72stündiger Einwirkung von Kalkhydrat bei 100° unter Rückbildung von Arachinsäure und Glycerin verseift wird. *Triarachin* $C_{126}H_{122}O_{12} = C_6H_8O_6 + 3\ C_{40}H_{40}O_4 - 6\ HO$ erhält man durch Schmelzen des Diarachins mit der 15- bis 20fachen Menge Arachinsäure und 8- bis 10stündiges Erhitzen der vollkommen trockenen Mischung auf 200 bis 220°; die mittelst Kalk und Aether von freier Arachinsäure befreite Verbindung ist den beiden vorhergehenden ganz ähnlich.

Ueber die neben der Arachinsäure in dem Erdnufsöl enthaltene *Hypogäsäure* $C_{32}H_{30}O_4$ (1) haben Caldwell und Göfsmann (2) weitere Untersuchungen angestellt. Diese Säure giebt bei der trockenen Destillation Fettsäure; die Ausbeute an der letzteren ist um so geringer, je vorgeschrittener die Veränderung der Hypogäsäure durch Einwirkung der Luft bereits war. Durch Einwirkung von

(1) Jahresber. f. 1855, 520. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCIX, 305; im Ausz. J. pr. Chem. LXX, 79; Chem. Centr. 1856, 892; Ann. ch. phys. [3] XLIX, 111.

salpetriger Säure auf die Hypogäsäure wird diese (um so rascher, je weniger verändert sie ist) in eine isomere, als *Gäidinsäure* bezeichnete Säure umgewandelt. Die wiederholt aus Alkohol umkrystallisirte Gäidinsaure ist farblos und geruchlos, krystallinisch, schmilzt bei 38°, erstarrt bei langsamem Erkalten strahlig-krystallinisch, verflüchtigt sich in höherer Temperatur unverändert, ist leicht löslich in Alkohol und in Aether, unlöslich in Wasser, und wird bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr verändert. Die Analyse ergab für die freie Säure die Zusammensetzung $C_{32}H_{30}O_4$, für die Salze RO, $C_{32}H_{29}O_3$. Das Natronsalz wurde aus der durch Lösen der Säure in wässerigem kohlens. Natron und Eindampfen erhaltenen Masse durch wasserfreien Alkohol ausgezogen; die concentrirte alkoholische Lösung giebt bei dem Erkalten eine Gallerte, eine verdünntere Lösung giebt das Salz als eine blätterig-krystallinische Masse. Aus einer wässerigen Lösung des Natronsalzes fällt schwefels. Kupferoxyd das Kupfersalz als blaugrünen Niederschlag, der sich schwierig in Alkohol löst, aus dieser Lösung sich körnig-krystallinisch ausscheidet, und bei etwas über 120° ohne Zersetzung schmilzt; salpeters. Silberoxyd fällt das Silbersalz als ein weifses amorphes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches und bei dem Kochen mit einer dieser Flüssigkeiten oder selbst bei längerem Auswaschen mit Wasser sich schwärzendes Pulver. Das gäidins. Aethyloxyd $C_{36}H_{34}O_4$ wurde erhalten durch Einleiten von salzs. Gas in eine alkoholische Lösung der Säure, längeres Digeriren der Flüssigkeit, Ausscheiden des noch freie Säure enthaltenden Aethers mittelst Wasser und Wiederholung der Operationen mit demselben; es ist nach dem Waschen und Trocknen im Wasserstoffstrom bei 100° farblos, geruchlos, ziemlich schwerlöslich in Alkohol, unverändert flüchtig; es erstarrt bei 9 bis 10° und scheidet sich bei niederer Temperatur aus der alkoholischen Lösung blätterig-krystallinisch ab. — Dafs die Hypogäsäure mit der

eben so zusammengesetzten Physetölsäure (1) identisch sei, bezweifeln Caldwell und Göfsmann, da die letztere durch salpetrige Säure nicht verändert zu werden und bei der trockenen Destillation keine Fettsäure zu geben scheint.

Harnsäure.

Als Entfärbungsmittel für unreine Harnsäure und andere durch hartnäckig anhängende färbende Materien verunreinigte organische Substanzen empfiehlt Göfsmann (2) das mangans. Kali; eine zu diesem Zweck geeignete Lösung des Salzes läfst sich leicht durch Schmelzen von Braunstein und Salpeter oder besser von Braunstein, chlors. Kali und Aetzkali, Uebergiefsen des Schmelzproducts mit Wasser und Abgiefsen der klaren Flüssigkeit bereiten. Zur Darstellung reiner Harnsäure versetzt Göfsmann die durch Kochen von Schlangenexcrementen mit Aetzkalk und kohlens. Natron bis zur Verjagung alles Ammoniaks (welches einen gröfseren Verbrauch von mangans. Kali bedingen würde) erhaltene und filtrirte gelbe Flüssigkeit siedendheifs mit kleinen Portionen der Lösung des mangans. Kali's, bis eine abfiltrirte Probe in überschüssige Salzsäure eingetragen einen rein weifsen Niederschlag giebt, und vermischt dann die vom Manganoxyd befreite Flüssigkeit noch heifs mit überschüssiger erwärmter verdünnter Salzsäure (3).

(1) Jahresber. f. 1854, 455. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCIX, 378; im Ausz. J. pr. Chem. LXIX, 469. — (3) Eben so reinigt Göfsmann die Hippursäure und die Cyanursäure. Die aus dem eingedampften Kuhharn durch Salzsäure ausgeschiedene rohe Hippursäure wird einmal umkrystallisirt, in verdünnter Natronlauge gelöst und wie oben für die Harnsäure angegeben weiter behandelt. Zur Darstellung von Cyanursäure wird die bei dem Erhitzen des Harnstoffs zurückbleibende, meist schmutzig-gelbe indifferente Masse durch mehrmaliges Abspülen mit kaltem Wasser von kohlens. Ammoniak befreit, in verdünnter Kali- oder Natronlauge gelöst und diese Lösung nach längerem Kochen wieder in derselben Weise mit mangans. Kali u. s. w. behandelt. War die Lösung in Kalilauge hinreichend lange gekocht, dann entsprechend verdünnt und noch heifs mit überschüssiger verdünnter Salzsäure vermischt, so scheidet sich die Cyanursäure in farblosen deutlichen Krystallen aus; war die Lösung nicht lange genug gekocht, so scheidet sich der indifferente, mit der Cyanursäure isomere und in diese erst bei längerem Kochen übergehende Körper als farbloses Pulver ab.

Harnsäure.

Neubauer (1) hat Untersuchungen über die Zersetzung der Harnsäure im Thierkörper ausgeführt. Aus Versuchen mit Kaninchen, welche mit der Nahrung Harnsäure erhielten und deren Harn untersucht wurde, schliefst Neubauer, dafs die Harnsäure im normalen Thierkörper fast vollständig zu Kohlensäure und Harnstoff zerlegt wird, dafs aber auch Oxalsäure auftreten kann, namentlich wenn der Oxydationsprocefs, z. B. während des Schlafs, verlangsamt ist. Er knüpft hieran Betrachtungen über die Oxydation der Harnsäure im Allgemeinen, und theilt die Resultate einiger Versuche über die Einwirkung des übermangans. Kali's auf Harnsäure mit. Bei langsamer Oxydation der Harnsäure durch tropfenweisen Zusatz einer Lösung von übermangans. Kali zu der in Wasser vertheilten Säure wurden Kohlensäure, Oxalsäure, Allantoïn, eine syrupartige, vielleicht mit der Lantanursäure identische Säure und eine geringe Menge Harnstoff gebildet (ein Theil der Harnsäure entging in Form von harns. Kali der Zersetzung); bei rascher Einwirkung von übermangans. Kali auf Harnsäure bildeten sich hauptsächlich Harnstoff, Oxalsäure und Kohlensäure, aber weder Allantoïn noch die syrupartige Säure liefs sich hierbei nachweisen.

Alloxan.

Nach Keferstein (2) sind die Krystalle des wasserfreien Alloxans triklinometrisch; wir müssen bezüglich der genaueren Bestimmung auf die Abhandlung verweisen.

Alloxansäure.

Auch die Krystalle der Alloxansäure sind nach Keferstein triklinometrisch; er deutet die daran vorherrschenden Flächen als $\infty',P, \infty P',, \infty \breve{P} \infty$, 0P, und fand $\infty',P : \infty P'$, im brachydiagonalen Hauptschnitt = 146°27', $\infty P',: \infty \breve{P} \infty$ = 110°52', 0 P : $\infty P',$ = 97°3', 0 P : ∞',P = 100°44'; bezüglich der weiteren Bestimmungen verweisen wir auf die Abhandlung. Die Krystalle sind vollkommen spaltbar parallel 0 P.

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIX, 206; im Ausz. J. pr. Chem. LXX, 45. — (2) In der S. 19 angef. Abhandl.

Alloxansäure.

Schlieper (1) hatte für die Darstellung des Alloxantins aus den Mutterlaugen, welche man bei der Darstellung von Alloxan mittelst Salpetersäure erhält, zur Verhütung einer oxydirenden Einwirkung empfohlen, die freie Säure vor Anwendung von Schwefelwasserstoff mittelst Kreide zu sättigen. Städeler (2) bemerkt, dafs bei vollständiger Sättigung der Salpetersäure mit Kreide gleichzeitig saurer kohlens. Kalk entsteht, der das Alloxan rasch in Alloxansäure verwandelt, und dafs dieses Verhalten des sauren kohlens. Kalks vortheilhaft zur Darstellung der Alloxansäure angewendet werden kann. Sättigt man die verdünnte saure Mutterlauge mit überschüssiger Kreide, so scheidet sich alsbald saurer alloxans. Kalk theils auf der Oberfläche der Flüssigkeit, theils als Niederschlag in deutlichen Krystallen (glasglänzenden durchsichtigen schief-rhombischen oder sechsseitigen Säulen) oder krystallinischen Krusten ab; zweckmäfsig ist es, einen grofsen Ueberschufs von Kreide anzuwenden und die Einwirkung durch häufiges Umrühren zu beschleunigen. Die Krystalle des sauren alloxans. Kalks werden von der überschüssigen Kreide durch Schlämmen getrennt und in bis nicht ganz zum Sieden erwärmtem Wasser gelöst; bei dem Erkalten der Lösung scheidet sich der saure alloxans. Kalk in weifsen Krusten ab. Schlieper hatte für den krystallisirten sauren alloxans. Kalk die Zusammensetzung CaO, HO, $C_8H_2N_2O_8$ + 5 HO gefunden, und dafs derselbe sowohl bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure als auch bei 100° alles Krystallwasser verliere. Städeler fand, dafs lufttrockene durchsichtige Krystalle des sauren alloxans. Kalks die Zusammensetzung CaO, HO, $C_8H_2N_2O_8$ + 6 HO haben, über Schwefelsäure unter Verlust von 1 Aeq. HO milchweifs werden und die anderen 5 Aeq. Krystallwasser bei 100° verlieren; das aus der warm

(1) Ann. Ch. Pharm. LV, 259; Berzelius' Jahresber. XXVI, 876. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCVII, 120; J. pr. Chem. LXVIII, 63; Chem. Centr. 1856, 161.

gesättigten wässerigen Lösung anschiefsende Salz ist nicht ganz durchsichtig und enthält zwischen 5 und 6 Aeq. schwankende Mengen Krystallwasser. — Zur Darstellung der freien Alloxansäure fällt Städeler die mit Ammoniak übersättigte concentrirte Lösung des sauren alloxans. Kalks mittelst kohlens. Ammoniaks, trennt aus der erwärmten Flüssigkeit den kohlens. Kalk durch Filtriren, läfst aus dem Filtrat das freie Ammoniak über Schwefelsäure abdunsten, fällt die Flüssigkeit dann mit essigs. Bleioxyd, zersetzt das ausgewaschene und noch feucht in Weingeist suspendirte Bleisalz mittelst Schwefelwasserstoff und verdunstet die weingeistige Alloxansäurelösung in gelinder Wärme. Die Alloxansäure scheidet sich, selbst wenn ihre weingeistige Lösung bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure verdunstet, zuerst als zähe Masse ab, die allmälig krystallinisch wird (Schlieper war der Ansicht gewesen, dafs der amorphe Zustand durch zu hohe Temperatur während des Abdampfens bewirkt werde).

Hippursäure.

Keferstein (1) beobachtete an Hippursäure-Krystallen die Flächen $\infty P . \bar{P}\infty . \breve{P}\infty . P$ (die Flächen der an den Enden der prismatischen Krystalle auftretenden Formen zeigten sich manchmal ganz vereinzelt) und die, mit früheren Messungen nahe übereinstimmenden, Neigungen $\infty P : \breve{P}\infty = 114^{0}49'$, $\infty P : P = 143^{0}6'$, $\breve{P}\infty : P = 142^{0}8'$.

Göfsmann (2) hat die Einwirkung des Chlorzinks auf Hippursäure untersucht. Die hierbei auftretenden Zersetzungsproducte sind verschieden, je nachdem man wasserfreies Chlorzink oder eine concentrirte wässerige Lösung desselben anwendet. — Wird 1 Th. Hippursäure mit der Lösung von 2 Th. festem Chlorzink in dem gleichen Gewichte Wasser in einer tubulirten Retorte anhaltend, unter

(1) In der S. 19 angef. Abhandl. Frühere Bestimmungen der Krystallform vgl. Jahresber. f. 1850, 410; f. 1852, 526. — (2) Ann. Ch. Pharm. C, 69; im Ausz. J. pr. Chem. LXX, 294; Chem. Centr. 1857, 48; Ann. ch. phys. [3] XLIX, 374.

Hippursäure. stetigem Ersatz des verdampfenden Wassers, bei 120° im Sieden erhalten, so sublimirt reine Benzoësäure und im Rückstand ist Glycocoll enthalten. (Dieser Rückstand enthält auch, da das Chlorzink bei dem Sieden der wässerigen Lösung etwas Salzsäure abgiebt, benzoës. Zinkoxyd, wefshalb nach Zusatz von etwas überschüssiger Salzsäure weiter bis zum Verjagen der Benzoësäure erhitzt wurde; der Rückstand wurde zur Isolirung des Glycocolls in viel Wasser gelöst, das Zink durch Schwefelbaryum, der überschüssige Baryt durch Schwefelsäure, die Schwefelsäure und Salzsäure durch Digeriren der Flüssigkeit mit Bleioxydhydrat entfernt, in dem Filtrat die Glycocoll-Bleioxydverbindung mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt, wo aus dem concentrirten Filtrat das Glycocoll auskrystallisirte. Die Identität des so erhaltenen Körpers mit Glycocoll wurde durch die Analyse desselben, der Kupferoxyd- und der Silberoxydverbindung constatirt.) — Wird 1 Th. getrocknete Hippursäure mit dem gleichen Volum Quarzsand und 2 Th. festem, möglichst entwässertem Chlorzink in einem erwärmten Mörser gemischt und die Mischung in einer trockenen Retorte rasch auf etwa 300° erhitzt, so destillirt Benzonitril über, und neben einer geringen Ausscheidung von Kohle findet eine ruhige Kohlensäureentwickelung statt (aus 30 Grm. Hippursäure wurden so, bei möglichstem Ausschlufs von Feuchtigkeit und indem man die Temperatur nicht über 350° steigen liefs, 10 bis 12 Grm. Benzonitril erhalten); nur ein kleiner Theil der Hippursäure wird hierbei zu Benzoësäure und Glycocoll zerlegt, und durch die Zerstörung des letzteren entsteht eine kleine Menge Chlorammonium.

Amide und Nitrile. In früheren Jahresberichten (1) wurden, nach den damals vorliegenden vorläufigen Mittheilungen, Untersuchungen

(1) Jahresber. f. 1853, 468; f. 1854, 471.

Darstellung verschiedener Amidverbindungen.

von Gerhardt und Chiozza über die Constitution der Amidverbindungen besprochen. Es wurde angeführt, dafs diese Chemiker als einfache Amide oder Azotüre die Verbindungen bezeichnen, welche sich von 1 Aeq. Ammoniak, NH_3, durch Substitution negativer Radicale an die Stelle von Wasserstoff ableiten lassen, und dafs sie hier unterscheiden primäre Amide, wo 1, secundäre Amide, wo 2, und tertiäre Amide, wo 3 Aeq. Wasserstoff durch negative Radicale ersetzt sind; dafs sie ferner als Diamide oder Diazotüre die Verbindungen bezeichnen, welche sich von 2 Aeq. Ammoniak, N_2H_6, durch Substitution negativer Atomgruppen an die Stelle von Wasserstoff ableiten. Es wurde schon in den früheren Berichten die Art der Darstellung der von Gerhardt und Chiozza neu entdeckten Verbindungen im Allgemeinen besprochen, und für dieselben die Formeln, welche die Ansichten dieser Chemiker über die Constitution dieser Verbindungen ausdrücken, mitgetheilt. Genaueres über die Darstellung der einzelnen Substanzen und die Eigenschaften derselben ist jetzt erst durch die Veröffentlichung der ausführlichen Abhandlung (1) bekannt geworden, und wir tragen hier, unter steter Verweisung auf das schon in den früheren Berichten Enthaltene, das Speciellere nach.

Dibenzoylphenylamid oder Azotür von Phenyl und Dibenzoyl (2), $C_{40}H_{15}NO_4 = N, C_{12}H_5, C_{14}H_5O_2, C_{14}H_5O_2$. Chlorbenzoyl wirkt in der Kälte auf Benzanilid (Azotür von Phenyl, Benzoyl und Wasserstoff) nicht ein, aber bei 160 bis 180° findet Chlorwasserstoffentwickelung statt; das Product ist zuerst zähe, wird aber allmälig zu einer krystallinischen Masse, die mit wässerigem kohlens. Natron von überschüssigem Chlorbenzoyl zu befreien und dann aus siedendem Alkohol umzukrystallisiren ist. Die so dargestellte Verbindung bildet weifse feine glänzende Nadeln,

(1) Ann. ch. phys. [3] XLVI, 129; im Ausz. Cimento III, 96. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1853, 465.

Darstellung verschiedener Amidverbindungen.

ist ziemlich leicht löslich in wasserfreiem Alkohol und in Aether, wenig löslich in siedendem Wasser, etwas löslicher in wässerigem Ammoniak; sie schmilzt bei etwa 137° (die geschmolzene Masse erstarrt krystallinisch) und sublimirt stärker erhitzt strahlenförmig. — *Benzoylsalicylamid oder Azotür von Salicyl, Benzoyl und Wasserstoff* (1), als $C_{28}H_{11}NO_6 = N, C_{14}H_5O_4, C_{14}H_5O_2, H$ betrachtet, bildet sich bei dem Erhitzen gleicher Aequivalente Salicylamid und Chlorbenzoyl; man erhitzt bis 180°, so lange sich Chlorwasserstoff entwickelt. Das alsdann in eine Schale gegossene Product behält lange Zeit die Consistenz eines dicken Oels und ist in dieser Modification in Alkohol sehr leicht löslich. In der so bereiteten Lösung geht die Verbindung plötzlich in die krystallinische Modification über, und die Lösung wird dann, unter beträchtlicher Wärmeentwickelung, zu einem aus kleinen Nadeln bestehenden Krystallbrei. Die krystallisirte Verbindung schmilzt bei etwa 200° (sie bleibt nach dem Schmelzen lange weich und harzartig), löst sich wenig in Alkohol, fast gar nicht in Aether, kaum merklich in siedendem Wasser. Dieselbe Verbindung kann auch, doch weniger vortheilhaft, durch Erhitzen äquivalenter Mengen von Benzamid und Salicylamid erhalten werden, wobei sich Ammoniak entwickelt ($N, C_{14}H_5O_2, H, H + N, C_{14}H_5O_4, H, H = N, C_{14}H_5O_4, C_{14}H_5O_2, H + NH_3$). Sie wird durch Ammoniak gelblich gefärbt; beim Erhitzen löst sie sich in wässerigem Ammoniak und die Lösung wird durch Säuren weifs, durch Blei- und Silbersalze gelb gefällt. — Das *Cumylsalicylamid oder Azotür von Salicyl, Cumyl und Wasserstoff* (2), $C_{34}H_{17}NO_6 = N, C_{14}H_5O_4, C_{20}H_{11}O_2, H$, wird in ganz entsprechender Weise wie die vorhergehende Verbindung erhalten und ist dieser auch in allen Eigenschaften sehr ähnlich; es schmilzt bei etwa 200° und bleibt, wenn es über seinen Schmelzpunkt erhitzt wurde, auch

(1) Vgl. Jahresber. f. 1853, 464 und diesen Jahresber., 479. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1853, 464.

Darstellung verschiedener Amidverbindungen.

nach dem Erkalten noch taigig. — *Das Sulfophenylamid oder Azotür von Sulfophenyl und Wasserstoff* (1), $C_{12}H_7NS_2O_4$ = N, $C_{12}H_5S_2O_4$, H, H, wird erhalten durch Einwirkung von Chlorsulfophenyl (2) auf gepulvertes kohlens. Ammoniak, schwaches Erhitzen bis der Geruch des ersteren verschwunden ist, Auswaschen der Masse mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren des Rückstandes aus siedendem Alkohol; es bildet perlmutterglänzende Blättchen, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, löslich auch in wässerigem Ammoniak; es schmilzt bei 155° und scheint bei höherer Temperatur sich unzersetzt zu verflüchtigen; durch Phosphorsuperchlorid wird es beim Erhitzen unter Bildung von Chlorwasserstoff und Phosphoroxychlorid zersetzt, bei dem Erhitzen mit wasserfreier Phosphorsäure wird es unter Entwickelung von schwefliger Säure verkohlt. — *Benzoylsulfophenylamid oder Azotür von Sulfophenyl, Benzoyl und Wasserstoff* (3), $C_{26}H_{11}NS_2O_6$ = N, $C_{12}H_5S_2O_4$, $C_{14}H_5O_2$, H, wird erhalten durch Erhitzen äquivalenter Mengen der vorhergehenden Verbindung und Chlorbenzoyl auf 140 bis 145°, wo eine zähe Masse bleibt, die allmälig (namentlich auf Zusatz von etwas Aether oder Alkohol) krystallinisch wird, von etwa noch anhängendem Chlorbenzoyl nach dem Pulvern mittelst Aether befreit und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wird; es krystallisirt in Nadeln oder Prismen, löst sich leicht in siedendem Alkohol, wenig in Aether und noch weniger in Wasser; es schmilzt zwischen 135 und 140°, und erstarrt krystallinisch zwischen 120 und 130°; bei raschem Erhitzen wird es unter Bräunung und Entwickelung der Dämpfe von Benzonitril zersetzt; es reagirt sauer und löst sich in Alkalien unter Bildung salzartiger Verbindungen. Durch Ammoniak wird es zu *Benzoylsulfophenylaminsäure* $C_{26}H_{13}NS_2O_8$ umgewandelt;

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 484; f. 1858, 464. — (2) Ueber diese, früher als *Chlorure phénylsulfureux* bezeichnete Verbindung vgl. Jahresber. f. 1852, 488. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1858, 464.

Darstellung verschiedener Amidverbindungen.

seine Lösung in wässerigem Ammoniak wird bei dem Verdunsten zu einem dicken Syrup, welcher zuletzt strahlig erstarrt und saures benzoylsulfophenylamins. Ammoniak, $C_{26}H_{12}$ (NH_4) NS_2O_8 + $C_{26}H_{13}NS_2O_8$, ist. Dieses Ammoniaksalz schmilzt bei 82°; es ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether; aus seiner wässerigen Lösung fällen Säuren eine ölartige, allmälig zu Nadeln von Benzoylsulphophenylamid werdende Substanz; dieselbe Substanz bleibt, unter Entwickelung von Ammoniak, bei dem Erhitzen des Ammoniaksalzes auf 140°. Wird das Benzoylsulfophenylamid in siedendem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak gelöst, die Flüssigkeit mit einer siedend heifsen Lösung von salpeters. Silber versetzt, die Mischung während einiger Minuten im Sieden erhalten und heifs filtrirt, so krystallisirt aus dem erkaltenden Filtrat das *Azotür von Sulfophenyl, Benzoyl und Silber*, $C_{26}H_{10}AgNS_2O_6$ = N, $C_{12}H_5S_2O_4$, $C_{14}H_5O_2$, Ag, in farblosen Nadeln; diese Verbindung ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol, wird bei dem Erhitzen unter Entwickelung von schwefliger Säure und Benzonitril und Zurücklassung von metallischem Silber und Kohle zersetzt. Die Lösung dieser Silberverbindung in einer kleinen Menge concentrirter Ammoniakflüssigkeit giebt bei freiwilligem Verdunsten schwach rosenroth gefärbte monoklinometrische Krystalle des *Diazotürs von Sulfophenyl, Benzoyl, Silber und Wasserstoff* (1), $C_{26}H_{13}AgN_2S_2O_6 = N_2, C_{12}H_5S_2O_4, C_{14}H_5O_2$, Ag, H_3; diese Krystalle lösen sich leicht in siedendem Wasser und die Lösung scheidet auf Zusatz von Salpetersäure Benzoylsulfophenylamid aus, bei dem Kochen entwickelt sie Ammoniak und giebt sie dann bei dem Erkalten Krystalle der vorhergehenden Silberverbindung. Das Azotür von Sulfophenyl, Benzoyl und Silber giebt bei Einwirkung von Chlorcumyl *das Azotür von Sulfophenyl, Benzoyl und*

(1) Vgl. Jahresber. f. 1854, 478.

Darstellung verschiedener Amidverbindungen.

Cumyl (welches nach dem Behandeln des Einwirkungsrückstandes mit siedendem Aether in verfilzten Prismen krystallisirt), und bei Einwirkung von Chloracetyl (die schon in der Kälte stattfindet) das *Azotür von Sulfophenyl, Benzoyl und Acetyl* (dieses scheidet sich aus der ätherischen Lösung in kleinen glänzenden Krystallen aus). — *Cumylsulfophenylamid oder Azotür von Sulfophenyl, Cumyl und Wasserstoff*, $C_{32}H_{17}NS_2O_6 = N, C_{12}H_5S_2O_4, C_{20}H_{11}O_2, H$, wird durch Einwirkung von Chlorcumyl auf Sulfophenylamid erhalten (man mufs im Oelbad erhitzen und die Einwirkung bei constant gehaltener Temperatur sich vollenden lassen, da sich sonst die Masse ganz in Cumonitril und Sulfophenylsäure umsetzen kann); der nach dem Erkalten glasige Rückstand giebt nach dem Lösen in Alkohol glänzende rectanguläre Prismen, welche bei 164° schmelzen, bei raschem Erhitzen Cumonitril geben, in Alkohol löslich, in siedendem Wasser unlöslich sind. Nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniak löst sich aber diese Verbindung leicht in siedendem Wasser, und auf Zusatz von salpeters. Silber scheidet sich dann das *Azotür von Sulfophenyl, Cumyl und Silber*, $C_{32}H_{16}AgNS_2O_6 = N, C_{12}H_5S_2O_4, C_{20}H_{11}O_2, Ag$, in feinen Nadeln ab, die sich bei dem Erhitzen ruhig unter Freiwerden von Cumonitril zersetzen. Diese Silberverbindung löst sich leicht in wässerigem Ammoniak, und bei freiwilligem Verdunsten der Lösung krystallisirt das *Diazotür von Sulfophenyl, Cumyl, Silber und Wasserstoff*, $C_{32}H_{19}AgN_2S_2O_6 = N_2, C_{12}H_5S_2O_4, C_{20}H_{11}O_2, Ag, H_3$, in perlmutterglänzenden fächerförmig gruppirten Nadeln; es ist nur wenig löslich in siedendem Wasser und bei längerem Kochen entwickelt sich etwas Ammoniak. — Das *Dibenzoylsulfophenylamid oder Azotür von Sulfophenyl und Dibenzoyl* (1), $C_{40}H_{15}NS_2O_8 = N, C_{12}H_5S_2O_4, C_{14}H_5O_2, C_{14}H_5O_2$, bildet sich, neben Chlorsilber, bei Einwirkung von Chlorbenzoyl auf das Azotür von Sulfophenyl, Benzoyl

(1) Vgl. Jahresber. f. 1858, 465.

Darstellung verschiedener Amidverbindungen.

und Silber (1); man erhält zuerst eine zähe Masse, aus deren Lösung in reinem Aether sich glänzende Prismen abscheiden. Diese Verbindung erweicht bei 100° und schmilzt bei 105°, nach dem Schmelzen bleibt sie lange zähe und nur durch Auflösen in Aether erhält man sie wieder krystallinisch; sie löst sich in Aether bei 35° nur wenig, aber in einem verschlossenen Gefäfse bei 100° leicht. — *Succinylsulfophenylamid* oder *Azotür von Sulfophenyl und Succinyl* (2), $C_{20}H_9NS_2O_8 = N, C_{12}H_5S_2O_4, C_8H_4O_4$ (das Succinyl $C_8H_4O_4$ ersetzt 2 Aeq. Wasserstoff). Chlorsuccinyl wirkt auf Sulfophenylamid bei 125° ein; bei 125 bis 145° entwickelt sich viel Chlorwasserstoff, aber bald hört diese Entwickelung auf und die Masse wird fest; bei weiterem Erhitzen auf 160 bis 200° schmilzt sie wieder und Chlorwasserstoff entwickelt sich abermals; nach beendigter Einwirkung bleibt der Rückstand lange zähe, wird aber zuletzt (sofort auf Zusatz von etwas Alkohol) krystallinisch. Diese Verbindung krystallisirt bald in langen Nadeln, bald in kurzen Prismen, löst sich etwas in siedendem Wasser und in Aether, schmilzt bei etwa 160°, wird bei stärkerem Erhitzen unter Bildung von schwefliger Säure und öliger, bei dem Erkalten theilweise erstarrender Producte (unter welchen sich Benzonitril nicht findet) zersetzt. Die Lösung des Succinylsulfophenylamids in concentrirtem wässerigem Ammoniak läfst nach dem Verdunsten im leeren Raume einen dicken Syrup, der allmälig strahlig erstarrt; diese Masse ist das Ammoniaksalz der *Succinylsulfophenylaminsäure*, $C_{20}H_{10}(NH_4)NS_2O_{10}$. Dieses Ammoniaksalz krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in seideartigen Fasern, beginnt schon bei 120° Ammoniak abzugeben und schmilzt

(1) Bei der Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Benzoylsulfophenylamid entwickelt sich Chlorwasserstoff, aber der Rückstand bleibt nach dem Erkalten flüssig und enthält Benzonitril nebst einer Substanz, welche durch Alkalien zu Benzoësäure und Sulfophenylsäure wird. Aehnliche Resultate werden bei der Einwirkung von Chlorcumyl auf Benzoylsulfophenylamid erhalten. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1854, 472.

Darstellung verschiedener Amidverbindungen.

bei 165° unter Entwickelung von viel Ammoniak; gleiche Zusammensetzung hat das aus der wässerigen Lösung des vorhergehenden Salzes auf Zusatz von sehr wenig Salzsäure in glänzenden sternförmig gruppirten Nadeln sich ausscheidende Ammoniaksalz, welches aber bei 155 bis 160° ohne Ammoniakentwickelung schmilzt. — Das *Diazotür von Sulfophenyl, Benzoyl und Succinyl* (1), $C_{60}H_{24}N_2S_4O_{16} = N_2, (C_{12}H_5S_2O_4)_2, (C_{14}H_5O_2)_2, C_8H_4O_4$, wird erhalten durch schwaches Erwärmen von 2 Aeq. des Azotürs von Sulfophenyl, Benzoyl und Silber mit 1 Aeq. Chlorsuccinyl, Ausziehen der Masse mit Aether und Verdunstenlassen der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur; es bildet kleine Nadeln, schmilzt bei etwa 146°, löst sich unter erhöhtem Druck leicht in heifsem Aether (der unter gewöhnlichem Luftdruck siedende Aether löst die Verbindung im krystallisirten Zustande nur schwierig, im zähen Zustande sehr leicht). — *Trisuccinamid oder Diazotür von Succinyl* (2), $C_{24}H_{12}N_2O_{12} = N_2, (C_8H_4O_4)_3$, entsteht bei dem Zusammenbringen von 1 Aeq. Chlorsuccinyl, welches in dem zweifachen Volum reinen Aethers gelöst ist, auf 2 Aeq. des Azotürs von Succinyl und Silber, wo die Einwirkung von selbst eintritt und die sich entwickelnde Wärme den Aether verflüchtigt; der Rückstand wird mit reinem Aether in einem verschlossenen Gefäfse erhitzt, und diese Lösung giebt kleine, bei 83° schmelzende Krystalle. Durch Wasser und durch Alkohol wird diese Verbindung zersetzt; aus der Lösung in gewöhnlichem Weingeist krystallisirt Succinimid.

Was die Folgerungen betrifft, welche Gerhardt und Chiozza aus diesen Untersuchungen in Beziehung auf die Constitution der Amid- und Imidverbindungen ziehen, können wir auf das in den früheren Jahresberichten bereits Mitgetheilte verweisen.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1854, 478. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1854, 478.

Einwirkung der Schwefelsäure auf die Nitrile und Amide.

G. B. Buckton und A. W. Hofmann (1) haben Untersuchungen angestellt über die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Nitrile und Amide, und hieran Bemerkungen über die gepaarten Sulfosäuren im Allgemeinen geknüpft.

Gleiche Volume Acetonitril (Cyanmethyl) C_4H_3N (2) und rauchende Schwefelsäure lassen sich bei guter Abkühlung (durch die eintretende starke Wärmeentwickelung würde sonst viel Acetonitril unzersetzt verflüchtigt werden) vollständig und fast ohne Färbung mischen; bei dem Erwärmen entwickelt diese Mischung eine reichliche Menge reiner Kohlensäure und concentrirte Essigsäure geht über; setzt man das Erhitzen fort, so lange Gasentwickelung stattfindet, und läſst dann den Rückstand erkalten, so erhält man eine braune zähe durchsichtige Masse, die in

(1) Ann. Ch. Pharm. C, 129; Chem. Soc. Qu. J. IX, 241; Anzeige u. Ausz. Chem. Gaz. 1856, 58. 395; Phil. Mag. [4] XI, 549; XIII, 276; Berl. Acad. Ber. 1856, 29; J. pr. Chem. LXVIII, 43; LXX, 470; Chem. Centr. 1856, 164; Ann. ch. phys. [3] XLVI, 366; XLIX, 497; Instit. 1856, 371; 1857, 185; Cimento III, 142. — (2) Ueber die Darstellung des Acetonitrils geben Buckton und Hofmann Folgendes an. Die Einwirkung von methylätherschwefels. Kali auf Cyankalium giebt, da Feuchtigkeit schwer ganz zu vermeiden ist und secundäre Zersetzungsproducte bedingt, nur eine geringe Menge eines überdieſs unreinen Präparats. Vortheilhafter ist die Darstellung des Acetonitrils durch Behandlung des Acetamids mit wasserfreier Phosphorsäure. Das Acetamid läſst sich aus essigs. Aethyl und concentrirter Ammoniakflüssigkeit rasch erhalten, wenn man die Mischung gleicher Volume beider Flüssigkeiten in einem verschlossenen Gefäſse während 6 Stunden auf 120 bis 180° erhitzt; bei nachheriger Destillation des Products ist das über 260° Uebergehende ziemlich reines Acetamid. Wird dieses mit etwa dem gleichen Volum wasserfreier Phosphorsäure gemischt, so tritt heftige Einwirkung ein, und Acetonitril geht, mit Blausäure und Essigsäure verunreinigt, über; das Destillat wird mit Kalilauge gewaschen, das Acetonitril abgehoben und über wasserfreie Phosphorsäure rectificirt. So im reinen Zustande dargestellt hat es einen ätherischen, an den des Cyans erinnernden Geruch und einen etwas stechenden aromatischen Geschmack; es siedet bei 77 bis 78°; es brennt mit leuchtender röthlich-gesäumter Flamme.

Einwirkung der Schwefelsäure auf die Nitrile und Amide.

Wasser und Alkohol leicht löslich ist und deren wässerige Lösung nach dem Kochen mit kohlens. Baryt und heifs Filtriren ein sehr schön krystallisirendes perlmutterglänzendes Barytsalz einer als *Disulfometholsäure* bezeichneten Säure absetzt. Dieselbe Säure bildet sich auch bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Acetamid $C_4H_5NO_2$, wenn man diese beiden Körper in dem richtigen Verhältnisse anwendet (das günstigste Resultat wurde mit 2 Vol. Amid und 3 Vol. Säure erhalten; die Destillation gleicher Volume beider Körper gab fast nur Essigsäure und schwefels. Ammoniak); nach dem Erhitzen, bis schweflige Säure unter den Destillationsproducten auftritt, wird der Rückstand in Wasser gelöst, die freie Schwefelsäure mit fein gepulvertem Marmor neutralisirt, die Flüssigkeit zur Zersetzung des schwefels. Ammoniaks mit kohlens. Baryt gekocht bis sie durch Chlorbaryum nicht mehr dauernd gefällt wird, und das Filtrat zum Krystallisiren gebracht; es krystallisirt das Ammoniaksalz der Disulfometholsäure, während ein anderes Ammoniaksalz (vgl. S. 512) in der Mutterlauge bleibt. Aus einer mäfsig concentrirten Lösung des so dargestellten Ammoniaksalzes der Disulfometholsäure krystallisirt nach Zusatz einer gesättigten Lösung von essigs. Baryt oder Chlorbaryum das Barytsalz alsbald heraus. Das Barytsalz krystallisirt in perlmutterglänzenden rectangulären Platten $C_2H_2Ba_2S_4O_{12} + 4\ HO$ (das Krystallwasser entweicht erst bei 150°); es ist unlöslich in Alkohol. Ein saures Barytsalz liefs sich nicht darstellen. Die freie Disulfometholsäure wurde erhalten durch Zersetzen des Barytsalzes mittelst etwas überschüssiger Schwefelsäure, Sättigen mit Bleioxyd, Ausfällen des Bleioxyds mittelst Schwefelwasserstoff, Concentriren des Filtrats bis zur Syrupdicke und Erkaltenlassen des Rückstands im luftverdünnten Raume, wo er zu einer Masse strahlenförmig vereinigter Nadeln erstarrt, die sehr rasch Wasser anzieht; sie schmeckt rein sauer; bei dem Kochen der wässerigen Lösung mit Salpetersäure oder Einleiten von Chlorgas wird keine Schwefelsäure frei. Die Salze die-

Einwirkung der Schwefelsäure auf die Nitrile und Amide.

ser Säure lassen sich durch Digeriren der wässerigen Lösung derselben mit Oxyden oder kohlensauren Salzen leicht erhalten; sie sind alle löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Das Silbersalz krystallisirt in Gruppen dünner Nadeln oder breiter Tafeln, ist $C_2H_2Ag_2S_4O_{12}$, kann ohne Zersetzung bis zu 150° erhitzt werden. Das Ammoniaksalz krystallisirt in, an den Enden zugeschärften Prismen von 97° 45′, welche $C_2H_2(NH_4)_2S_4O_{12}$ sind und 190° ohne Veränderung vertragen. Das Kalisalz krystallisirt in glänzenden Nadeln oder Körnern; es löst sich in 14 Th. Wasser von 22°. Die Lösung des Zinksalzes (Zink löst sich in wässeriger Disulfometholsäure unter Wasserstoffentwickelung) krystallisirt nur sehr schwierig und wird durch Alkohol nicht gefällt. Das Bleisalz krystallisirt in kleinen quadratischen Blättchen, das Kupfersalz in grünen Nadeln. Aetherartige Verbindungen der Disulfometholsäure liefsen sich nicht erhalten; bei dem Zusammenbringen von Jodäthyl mit einer concentrirten Lösung von disulfomethols. Silberoxyd tritt sogleich Einwirkung ein, aber neben dem Jodsilber entstehen Alkohol und freie Disulfometholsäure.

In einer Nachschrift zu ihrer ausführlichen Abhandlung haben Buckton und Hofmann mitgetheilt, dafs die Disulfometholsäure mit der durch Liebig zuerst bei der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Aether bei niederer Temperatur erhaltenen Methionsäure identisch ist. Für das Barytsalz dieser Säure, nach dem Trocknen bei 100°, war die Zusammensetzung $CH_3BaS_2O_8$ gefunden worden, welche verdoppelt $= C_2H_6Ba_2S_4O_{16} = C_2H_2Ba_2S_4O_{12} + 4\ HO$ ist. Buckton und Hofmann geben an, dafs sie sowohl den nach Liebig's, als auch den nach Wetherill's (1) Verfahren dargestellten methions. Baryt mit dem disulfomethols. Baryt identisch fanden. — Unabhängig hiervon hat auch A. Strecker (2) gefunden, dafs die von

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 692. — (2) Ann. Ch. Pharm. C, 199; im Ausz. J. pr. Chem. LXX, 426; Ann. ch. phys. [3] L, 115.

Einwirkung der Schwefelsäure auf die Nitrile und Amide.

ihm genauer untersuchte Methionsäure mit der Disulfometholsäure, wie sie Buckton und Hofmann in ihren ersten Mittheilungen beschrieben und darstellen lehrten, identisch ist; wir theilen die von Strecker erhaltenen Resultate gleich hier mit. Er erhielt die Methionsäure in geringer Menge durch Einleiten von wasserfreier Schwefelsäure in kalt gehaltenen wasserfreien Aether, wo nach längerem Kochen der entstandenen Verbindung mit Wasser, Sättigen der Flüssigkeit mit kohlens. Baryt und Filtriren methions. Baryt in dünnen glänzenden Blättchen auskrystallisirte. In etwas gröfserer Menge erhielt er diese Säure durch Umstürzen eines mit wasserfreier Schwefelsäure gefüllten Kolbens in einen etwas Aether enthaltenden Cylinder; nach dem Verschwinden der Schwefelsäure wurde die Flüssigkeit mit Wasser geschüttelt, und die von der ätherischen Lösung des schwefels. Aethyls getrennte wässerige Flüssigkeit mit kohlens. Baryt behandelt (auch die ätherische Lösung enthielt, doch weniger, Methionsäure). Für den krystallisirten methions. Baryt fand Strecker, dafs er bei 140° Wasser abgiebt und seine Formel $C_2H_2Ba_2S_4O_{12} + 4\,HO$ zu schreiben ist. Das durch Ausfällen des Baryts aus dem Barytsalz mittelst überschüssiger Schwefelsäure und Kochen der Lösung mit kohlens. Bleioxyd dargestellte Bleisalz krystallisirt in grofsen wasserhellen rhombischen Prismen $C_2H_2Pb_2S_4O_{12} + 4\,HO$, die schon bei 100° wasserfrei werden; bei dem Kochen dieses Salzes mit Bleioxydhydrat bildet sich ein basisches Salz, welches weniger löslich in kaltem Wasser ist, aus der erkaltenden Lösung sich in farblosen Krystallen (nach dem Trocknen über Schwefelsäure anscheinend $C_2HPb_3S_4O_{12} + HO$) abscheidet, alkalisch reagirt und Kohlensäure aus der Luft anzieht. Das Kupfersalz, durch Zersetzung des Barytsalzes mittelst schwefels. Kupferoxyds erhalten, krystallisirt in blauen rhombischen Säulen $C_2H_2Cu_2S_4O_{12} + 10\,HO$, welche an der Luft unter weifslicher Färbung verwittern und bei 100° wasserfrei werden. Das durch Zersetzen des Kupfersalzes

Einwirkung der Schwefelsäure auf die Nitrile und Amide.

mittelst Schwefelwasserstoffs, Kochen des Filtrats mit Silberoxyd und Concentriren der Lösung erhaltene Silbersalz krystallisirt in farblosen dünnen Blättern $C_2H_2Ag_2S_4O_{12}$, welche im feuchten Zustande am Licht sich etwas schwärzen. Das Kali-, das Ammoniak- und das Kalksalz krystallisiren in Nadeln. Die freie Methionsäure wurde, aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, durch Eindampfen des Filtrats im Wasserbade als ein farbloser Syrup erhalten, welcher bei längerem Stehen über Schwefelsäure zu langen Krystallnadeln erstarrte; sie zerfliefst rasch an der Luft und schmeckt sehr sauer; sie verträgt ziemlich starkes Erhitzen und anhaltendes Kochen mit verdünnter Salpetersäure ohne sich zu zersetzen. Strecker betrachtet die Methionsäure als $\left.\begin{matrix} C_2H_2, S_4O_8 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$, als eine Verbindung, welche 2 S_2O_4 gepaart mit dem 2 Aeq. Wasserstoff vertretenden Radical C_2H_2 enthält. Bei ihrer Bildung durch Einwirkung wasserfreier Schwefelsäure auf Aether findet Entwickelung von Kohlensäure und schwefliger Säure statt; nach Strecker's Vermuthung wird der Aether zuerst in Essigsäure verwandelt und geht diese durch weitere Einwirkung der Schwefelsäure in Methionsäure über.

Buckton und Hofmann fanden, wie schon S. 509 erwähnt wurde, dafs in der Mutterlauge von der Krystallisation des Ammoniaksalzes der Disulfometholsäure (Methionsäure), wenn diese durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Acetamid gebildet wurde, noch ein nicht krystallisirendes Ammoniaksalz enthalten ist. Diese Mutterlauge wurde zur möglichsten Abscheidung des disulfomethols. Salzes zu Syrupdicke concentrirt, und die von den ausgeschiedenen Krystallen getrennte Flüssigkeit mit Chlorbaryum versetzt; allmälig schied sich ein körniger Niederschlag aus, welcher als das Barytsalz der *Essigschwefelsäure*, nach dem Trocknen bei 220° $C_4H_2Ba_2S_2O_{10}$, nachgewiesen wurde. Die Menge der bei Einwirkung von Schwefel-

säure auf Acetamid oder Acetonitril sich bildenden Essigschwefelsäure ist wesentlich von der Temperatur abhängig; bei Mischung unter möglichster Verhütung von Temperaturerhöhung kann die Kohlensäureentwickelung fast gänzlich vermieden und hauptsächlich Essigschwefelsäure gebildet werden; wird im Gegentheil die Temperatur möglichst hoch gesteigert, so entsteht unter Kohlensäureentwickelung an der Stelle der Essigschwefelsäure nur Disulfometholsäure. Buckton und Hofmann sind der Ansicht, dafs in der Einwirkung der Schwefelsäure auf Acetamid und Acetonitril zwei Phasen zu unterscheiden sind, eine erste, wo die entstehende Essigsäure sich einfach mit den Elementen von 2 SO_3 vereinigt, und eine zweite, wo sich das Essigsäuremolecul zu Kohlensäure und Sumpfgas spaltet, welches letztere sich mit den Elementen von 4 SO_3 vereinigt; für das Acetonitril wären die beiden Stadien der Einwirkung :

Einwirkung der Schwefelsäure auf die Nitrile und Amide.

$$\underset{\text{Acetonitril}}{C_4H_3N} + 2\ HO + 2\ H_2S_2O_8 = \underset{\text{Essigschwefelsäure}}{C_4H_4S_2O_{10}} + \left.\begin{matrix}H\\NH_4\end{matrix}\right\}S_2O_8$$

$$\underset{\text{Acetonitril}}{C_4H_3N} + 3\ H_2S_2O_8 = \underset{\text{Disulfometholsäure}}{C_2H_4S_4O_{12}} + \left.\begin{matrix}H\\NH_4\end{matrix}\right\}S_2O_8 + 2\ CO_2;$$

und die Einwirkung der Schwefelsäure auf Acetamid, welches die Elemente von 2 HO mehr enthält als das Acetonitril, erklärt sich in ganz entsprechender Weise. Die Essigschwefelsäure, durch die Einwirkung wasserfreier Schwefelsäure auf krystallisirbare Essigsäure dargestellt, giebt bei der Behandlung mit Schwefelsäure auch Disulfometholsäure, und Buckton und Hofmann erinnern daran, dafs Melsens bei seinen Untersuchungen über die Essigschwefelsäure einmal aus der Mutterlauge des essigschwefels. Silbers Krystalle von der Zusammensetzung des disulfomethols. Silbers erhielt. — Die disulfomethols. Salze geben bei dem Erhitzen mit Barythydrat Sumpfgas, wobei schwefels. und schwefligs. Baryt im Rückstand bleibt, aber es gelang nicht, umgekehrt Sumpfgas in Disulfometholsäure überzuführen; Sumpfgas zu wasserfreier Schwefelsäure

Einwirkung der Schwefelsäure auf die Nitrile und Amide.

geleitet ging weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 100° eine Verbindung ein (1).

Die Einwirkung der Schwefelsäure auf Homologe des Acetonitrils und Acetamids giebt der Disulfometholsäure homologe gepaarte Säuren. Propionitril (Cyanäthyl) C_6H_5N (2) und Propionamid $C_6H_7NO_2$ geben hierbei *Disulfätholsäure*. Zur Bildung der letzteren ist möglichst wasserfreies, über 210° überdestillirtes Amid (bei Anwesenheit von Feuchtigkeit kann die Zersetzung fast nur schwefels. Ammoniak und Propionsäure ergeben) mit einem gleichen Volum rauchender Schwefelsäure zu mischen, die Mischung gleichmäfsig zu erhitzen bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt und keine Propionsäure mehr überdestillirt, der feste Retortenrückstand in Wasser zu lösen und so weiter zu verfahren, wie für die Darstellung des disulfomethols. Ammoniaks aus Acetamid angegeben wurde. Das disulf-

(1) Buckton und Hofmann fanden Aimé's Angabe (J. pharm. [2] XXI, 86), dafs das Sumpfgas durch wasserfreie Schwefelsäure unter Bildung von Wasser und schwefliger Säure und Abscheidung von Kohle zersetzt werde, nicht bestätigt; die Schwefelsäure und das Sumpfgas blieben unverändert. — (2) Für die Darstellung des Propionitrils (Cyanäthyls) fanden Buckton und Hofmann gleichfalls das Verfahren, Cyankalium mit ätherschwefels. Kali zu destilliren, wenig geeignet *); es bildet sich dabei, durch den Einflufs nicht zu vermeidender Feuchtigkeit, ein höchst widerlich riechendes, im Wesentlichen aus Aethylwasserstoff bestehendes Gas, und auch kohlens. Ammoniak wird in erheblicher Menge gebildet (die Entstehung dieser secundären Zersetzungsproducte des Propionitrils erklären sie nach der Gleichung : $C_6H_5N + 6\,HO = C_4H_6 + NH_4O, HO, C_2O_4$); aufserdem entsteht etwas Cyanammonium und eine beträchtliche Menge Alkohol. Sie gaben dem Williamson'schen Verfahren den Vorzug, Cyankalium mit einer Lösung von Jodäthyl in dem 4fachen Volum Alkohol zu digeriren, und reinigten das so erhaltene Propionitril durch Umwandlung desselben in propions. Kali, Darstellung von propions. Aethyl, Ueberführung des letzteren in Propionamid und Umwandlung des Amids in das Nitril durch Behandlung mit wasserfreier Phosphorsäure. (Vgl. auch S. 522.)

*) Wie uns Limpricht mittheilt, erhielt er aus, aus Cyankalium und ätherschwefels. Kali dargestelltem, unreinem Cyanäthyl durch Vermischen mit Salpetersäure, Einleiten von salpetriger Säure, Destilliren im Gasstrom, Schütteln des Destillats mit etwas Kali, Waschen mit Wasser und Rectificiren über Chlorcalcium reines, angenehm riechendes, constant bei 97 bis 98° siedendes Cyanäthyl; die Zusammensetzung entsprach genau der Formel; auch die Zerlegung zu Propionsäure und Ammoniak durch Kochen mit Kali wurde ausgeführt.

äthols. Ammoniak krystallisirt aus wässeriger Lösung (in Alkohol und in Aether ist es unlöslich) in Würfeln oder vierseitigen Prismen. Das Barytsalz, erhalten durch Erwärmen der Lösung des Ammoniaksalzes mit Barythydrat bis zum Austreiben des Ammoniaks und Fällen des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure (1), krystallisirt in sternförmig gruppirten sechsseitigen Tafeln $C_4H_4Ba_2S_4O_{12} + 2 HO$; bei 170° wird das Salz wasserfrei. Die freie Säure, durch Zersetzung des Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoffs und Concentriren der Lösung erhalten, bildet eine syrupdicke Flüssigkeit, die zuletzt zur Krystallmasse erstarrt und bei dem Erhitzen sich unter Entwickelung weifser Dämpfe verkohlt. Das Silbersalz ist krystallinisch; es läfst sich trocken ohne Zersetzung ziemlich stark erhitzen, aber seine Lösung wird bei dem Sieden geschwärzt. Das Bleisalz ist leichtlöslich; es krystallisirt in dünnen Prismen und vierseitigen Blättchen; rasch eingedampft wird seine Lösung zu einer zähen gummiartigen Masse.

Einwirkung der Schwefelsäure auf die Nitrile und Amide.

Wie bei Einwirkung der Schwefelsäure auf Acetonitril oder Acetamid neben der Disulfometholsäure auch Essigschwefelsäure entsteht, wird bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Propionitril oder Propionamid neben der Disulfätholsäure auch *Propionschwefelsäure* erhalten. Die bei der Darstellung des disulfäthols. Ammoniaks bleibende Mutterlauge enthält propionschwefels. Ammoniak, welches sich aus ihr nach Zusatz von wasserfreiem Alkohol als syrupdicker Niederschlag ausscheidet. Aus der verdünnten Mutterlauge wurde durch Kochen mit kohlens. Baryt, bis alles Ammoniak ausgetrieben war, und Concentriren der Lösung der propionschwefels. Baryt als ein in der Hitze in kubischen Körnern, in der Kälte in seideglänzenden sphärischen Krystallgruppen sich ausscheidendes Salz erhalten, nach dem Trocknen bei 170° $C_6H_4Ba_2S_2O_{10}$.

(1) Auch durch Destillation von 3 Th. Propionitril und 2 Th. rauchender Schwefelsäure und Behandeln des Rückstands in der für die Darstellung von disulfomethols. Baryt aus Acetonitril angegebenen Weise wurde disulfäthols. Baryt erhalten.

Einwirkung der Schwefelsäure auf die Nitrile und Amide.

Weiter haben Buckton und Hofmann für die Einwirkung der Schwefelsäure auf Butyramid (welches bei 216° siedet) gezeigt, dafs sich hierbei *Disulfopropiolsäure* $C_6H_8S_4O_{12}$ und *Butterschwefelsäure* $C_8H_8S_2O_{10}$ bilden, deren Barytsalze aber sehr leichtlöslich und schwierig krystallisirbar sind.

Noch untersuchten sie die Einwirkung der Schwefelsäure auf Benzonitril (Cyanphenyl) $C_{14}H_5N$ (1). Benzonitril und rauchende Schwefelsäure lassen sich, ohne dafs starke Wärmeentwickelung eintritt, mischen; erst bei stärkerem Erhitzen entwickelt sich Gas, Benzoësäure sublimirt und Kohle wird unter Freiwerden von schwefliger Säure ausgeschieden. Zur Zersetzung der wohl hierbei gebildeten Benzoëschwefelsäure wurde die Einwirkung noch einige Zeit nach dem Auftreten der schwefligen Säure andauern gelassen, der glasige Rückstand mit Wasser und kohlens. Baryt behandelt (wobei sich Ammoniak entwickelte), das in dem dunkelgefärbten Filtrat enthaltene Barytsalz mit Schwefelsäure zersetzt, die Lösung mit Bleioxyd gekocht, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt und die saure Flüssigkeit mit kohlens. Baryt gesättigt; die so erhaltene Flüssigkeit enthielt leichter krystallisirenden sauren benzoëschwefels. Baryt $C_{14}H_5BaS_2O_{10}$ und das schwierig krystallisirende und rein zu erhaltende Barytsalz der *Disulfobenzolsäure* $C_{12}H_4Ba_2S_4O_{12}$. Letztere Säure läfst sich leichter und rein aus der bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzol sich bildenden Sulfobenzolsäure (Sulfophenylsäure) $C_{12}H_6S_2O_6$ erhalten. Aus dem Kupfer- oder Bleisalz ab-

(1) Bezüglich der Darstellung des Benzonitrils geben Buckton und Hofmann Folgendes an. Fehling's ursprüngliches Verfahren, benzoës. Ammoniak oft wiederholter Destillation zu unterwerfen, ist sehr langwierig. Bei Versuchen, das benzoës. Ammoniak mittelst Chlorzink in Benzonitril überzuführen, wurde eine sehr grofse Menge Benzol neben wenig Benzonitril erhalten. Als das beste, doch auch langwierige Verfahren betrachten sie die Behandlung des Benzamids mit wasserfreier Phosphorsäure. (Vgl. auch S. 500.)

Einwirkung der Schwefelsäure auf die Nitrile und Amide.

geschiedene Sulfobenzolsäure wird zur Entfernung des gröfsten Theils des Wassers bis zur Entwickelung weifser Dämpfe und anfangender Bräunung erhitzt, dann mit dem gleichen Volum rauchender Schwefelsäure 2 Stunden lang bei der Siedetemperatur erhalten, die Flüssigkeit bis etwa zum ursprünglichen Volum der Sulfobenzolsäure eingedampft, die dunkle Lösung durch Behandeln mit Bleioxyd und Zersetzung des Filtrats mittelst Schwefelwasserstoff entfärbt; die mit Baryt gesättigte Flüssigkeit giebt bei dem Abdampfen den disulfobenzols. Baryt als eine anscheinend amorphe, unter dem Mikroscop aber krystallinische Structur zeigende Masse.

Buckton und Hofmann erörtern (1), dafs die im Vorstehenden angegebenen Thatsachen die Existenz einer Reihe zweibasischer Säuren mit 4 Aeq. Schwefel darthun, welche man als Verbindungen von Kohlenwasserstoffen (C_2H_4; C_4H_6; C_6H_8; $C_{12}H_6$) mit 4 Aeq. wasserfreier Schwefelsäure SO_3 betrachten kann; sie erinnern noch an die Disulfonaphtolsäure (Thionaphtalinsäure, $C_{20}H_8$, S_4O_{12}) und das Carbylsulfat (C_4H_4, 4 SO_3), und werfen die Frage auf, ob nicht alle organischen Körper, welche sich mit 2 Aeq. SO_3 verbinden können, unter günstigen Bedingungen weitere 2 Aeq. SO_3 aufzunehmen vermögen. Bei Versuchen, dies für die Benzoëschwefelsäure durch Behandlung mit krystallisirter Schwefelsäure nachzuweisen, blieb zwar die erstere Säure unverändert, aber die Sulfanilsäure $C_{12}H_7NS_2O_6$ geht bei längerem Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure in *Disulfanilsäure* $C_{12}H_7NS_4O_{12}$ über. Wird 1 Th. Anilin mit 2 Th. rauchender Schwefelsäure gemischt, die Mischung erhitzt, wo sich das zuerst ausgeschiedene schwefels. Anilin

(1) Bezüglich der Zusammenstellungen, welche Buckton und Hofmann zur Erläuterung der Beziehungen der oben besprochenen schwefelhaltigen Säuren zu anderen Verbindungen geben, müssen wir auf die Abhandlung verweisen; ebenso bezüglich der hieran sich knüpfenden Bemerkungen, welche Piria (Cimento III, 145) mitgetheilt hat.

wieder löst und dann sich schweflige Säure entwickelt, und etwa 10 Minuten in vollem Sieden erhalten, so fällt dann Wasser Sulfanilsäure. Letztere Säure wird, fein gepulvert mit rauchender Schwefelsäure zu einem dünnen Brei angerührt und 7 Stunden lang auf 160 bis 170° erhitzt, zu Disulfanilsäure. Der syrupartige Rückstand gab nach dem Lösen in Wasser, Sättigen mit kohlens. Baryt und Eindampfen des Filtrats disulfanils. Baryt, welcher wiederholt aufgelöst durch Verdunsten der Lösung im luftverdünnten Raum als eine Masse von mikroscopischen Krystallen, bei 190 bis 200° getrocknet $C_{12}H_5Ba_2NS_4O_{12}$, erhalten wurde. Die Disulfanilsäure kann im freien Zustand aus dem Bleisalz abgeschieden werden; sie krystallisirt nur schwierig und wird durch Alkohol als körniger Niederschlag gefällt. Das Silbersalz krystallisirt aus der wässerigen Lösung in kleinen Tafeln; durch eine Mischung von Alkohol und Aether wird es in farblosen Krystallkörnern gefällt; es ist $C_{12}H_5Ag_2NS_4O_{12}$.

Organische Basen. Thialdin.

Das Thialdin krystallisirt nach Rammelsberg (1) in monoklinometrischen Combinationen $\infty P . \infty P \infty . (\infty P \infty) . 0 P . (P \infty) . + P$, mit dem Verhältnifs der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur Hauptaxe = 0,5337 : 1 : 0,9430 und dem Winkel der geneigten Axen = 68°52'; es ist im klinodiagonalen Hauptschnitt $\infty P : \infty P$ = 127°4', $(P \infty) : (P \infty)$ = 97°20', $+ P : + P$ = 124°56'. Das salzs. Thialdin krystallisirt rhombisch, in der Combination $\infty P . \infty \breve{P} \infty . \infty \bar{P} \infty . \breve{P} \infty$, mit dem Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 0,9827 : 1 : 0,6432 und den Neigungen $\infty P : \infty P$ im brachydiagonalen Hauptschnitt = 91°0', $\breve{P} \infty : \breve{P} \infty$ daselbst = 114°30'. Bei dem freiwilligen Verdunsten einer

(1) Pogg. Ann. XCVIII, 605.

Thialdin.

Lösung von Thialdin in verdünnter Schwefelsäure, bildeten sich farblose durchsichtige Krystalle, welchen Rammelsberg die Formel $C_{12}H_{13}NS_4$, , 2 SO_3, 2 HO beilegt; sie zeigen die rhombische Combination $P . \infty P . \breve{P} \infty . \infty \breve{P} \infty . \infty \bar{P} \infty$, das Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe ist = 0,8214 : 1 : 0,6494 und die Neigung P : P in den Endkanten 126°0′ und 112°54′, in den Seitenkanten 91°20′.

F. A. Flückiger (1) hat einige Versuche in der Absicht angestellt, von den s. g. zusammengesetzten Ammoniaken ausgehend dem Thialdin analoge Verbindungen zu erhalten. Beim Zusammenbringen von Aethylamin mit Aldehyd entsteht ein Syrup, dessen wässerige Lösung beim Sättigen mit Schwefelwasserstoff einen ölartigen, in Aether löslichen, mit Salzsäure verbindbaren, aber damit nicht krystallisirbaren Körper liefert. Mit Methylamin, Aldehyd und Schwefelwasserstoff erhielt Flückiger ein ähnliches Resultat.

Phosphorhaltige Basen.

A. Cahours und A. W. Hofmann haben in einer früheren Arbeit (2) dargethan, dafs bei Behandlung von Triphosphomethylin mit Jodmethyl und von Triphosphoäthylin mit Jodäthyl die Verbindungen P, 4 C_2H_3, J und P, 4 C_4H_5, J entstehen, welche vom Tetramethylammonium und Teträthylammonium sich nur dadurch unterscheiden, dafs der Stickstoff durch Phosphor ersetzt ist. Beim Erhitzen mit Silberoxyd und Wasser tauschen diese Verbindungen das Jod gegen Sauerstoff aus, unter Bildung der den Alkalihydraten entsprechenden starken Basen : 4 C_2H_3, PO, HO und 4 C_4H_5, PO, HO, welche die Säuren vollkommen neutralisiren und damit krystallisirbare Salze bilden.

Cahours und Hofmann (3) haben nun das Verhalten dieser Basen in höherer Temperatur untersucht.

(1) Aus den Mitth. d. Berner naturf. Gesellsch., Jan. 1855 in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 215. — (2) Jahresber. f. 1855, 537. — (3) Compt. rend. XLIII, 1092; Instit. 1856, 438; Chem. Centr. 1857, 76; J. pr. Chem. LXX, 364.

Phosphorhaltige Basen. Tetramethylammoniumoxyd zerfällt, wie Hofmann gezeigt hat, unter diesen Umständen in Holzgeist und Trimethylamin, Teträthylammoniumoxyd aber neben Triäthylamin in ölbildendes Gas und Wasser. Die entsprechenden phosphorhaltigen Basen zerfallen dagegen bei der Destillation nach den Gleichungen :

$$4\ C_2H_3,\ PO,\ HO = C_2H_4 + 3\ C_2H_3,\ PO_2$$
$$4\ C_4H_5,\ PO,\ HO = C_4H_4 + 3\ C_4H_5,\ PO_2.$$

Die beiden dabei auftretenden neuen Körper verhalten sich als wahre sauerstoffhaltige Basen; sie sind verbindbar mit Säuren und bilden damit neutrale, wohl characterisirte Salze. Mit Wasserstoffsäuren setzen sie sich wie solche Basen um, unter Austausch von 2 Aeq. Sauerstoff gegen 2 Aeq. Chlor, Brom, Jod, Schwefel u. s. w. und unter Bildung der Verbindungen von der allgemeinen Formel : $3\ C_nH_{n+1},\ PCl_2$ (o. Br_2 o. J_2). Es existiren zwar auch die Arsen- und Antimonverbindungen von dieser Formel, es gelang jedoch nicht, die entsprechende Stickstoffverbindung $3\ C_4H_5,\ NO_2$ darzustellen. Eben so wenig war es möglich, durch Oxydation des Triphosphäthylins die Verbindung $3\ C_4H_5,\ PO_4$ zu erhalten, welche der unterphosphorigen Säure entsprechen würde, wenn man deren Formel durch H_3PO_4 ausdrückt.

Aethylamin. E. Meyer (1) machte einige Mittheilungen über Aethylamin. — Vom Ammoniak läfst sich, nach ihm, diese Base leicht in der Art trennen, dafs man sie mit Ueberschufs von Weinsäure versetzt, wo das unkrystallisirbare, beim Abdampfen einen gelben Syrup bildende Aethylaminsalz durch Alkohol, worin es sehr leicht löslich ist, von dem weins. Ammoniaksalz getrennt werden kann. — Ein Versuch zur Anwendung des Aethylamins als Trennungsmittel von Eisenoxyd und Thonerde (2), welche letztere von der Base gelöst wird, gab genaue Resultate. — Das zerfliefsliche schwefels. Aethylamin zersetzt sich beim Kochen unter Entwickelung

(1) J. pr. Chem. LXVII, 147; Chem. Centr. 1856, 261. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 446.

Aethylamin.

von Aethylamin. Mit schwefels. Magnesia bildet es ein in durchsichtigen Säulen krystallisirbares Doppelsalz, von welchem Meyer's Analyse es unentschieden läfst, ob es 6 oder 7 At. Wasser enthält. Auch mit schwefels. Kupferoxyd und mit Kupferchlorid bildet das Aethylamin krystallisirbare Doppelsalze. Aethylaminsalze verhindern, ähnlich den Ammoniaksalzen, die Fällung der Magnesia. Phosphors. Natron erzeugt jedoch in einer solchen Lösung einen voluminösen, nach einiger Zeit krystallinisch werdenden Niederschlag, der weit löslicher als die entsprechende Ammoniakverbindung ist. Die von Meyer damit angestellte Analyse führt am nächsten zur Formel 2 MgO, C_4H_7N, HO, $PO_5 + 10$ aq. — Auch den von T. v. Alth (1) schon dargestellten Aethylamin-Alaun hat Meyer untersucht und dabei ebenfalls gefunden, dafs dieses Salz zuweilen Prismen bildet, die beim Umkrystallisiren in Octaëder übergehen. — Molybdäns. Aethylamin, 2 MoO_3, C_4H_7N, HO, erhält man durch Verdunsten einer Auflösung von Molybdänsäure in Aethylamin in weifsen Schuppen, die beim Trocknen braun werden und Aethylamin abdunsten. — Die von Sonnenschein (2) als Reagens auf Ammoniak benutzte Phosphormolybdänsäure bringt auch in Aethylaminlösungen einen gelben, aber helleren und käsigen Niederschlag hervor, der in Wasser, Säuren und in Salzlösungen löslicher, als der entsprechende Ammoniak-Niederschlag ist (3). Andere flüchtige Basen, auch viele Pflanzenbasen sollen sich ähnlich verhalten. — Fällt man Quecksilberchlorid mit Aethylamin in der Art, dafs ersteres im Ueberschufs bleibt, so entsteht ein weifser, beim Auswaschen stets Quecksilber verlierender Niederschlag, der nach einer Quecksilber- und Chlorbestimmung am nächsten mit der Formel 4 HgCl + Hg, C_4H_5, HN + 2 HgO stimmte. Bei Ueberschufs an Aethylamin entsteht ein gelblicher flockiger Niederschlag, aus dessen Analyse sich keine Formel berechnen liefs.

(1) Jahresber. f. 1854, 16. — (2) Jahresber. f. 1852, 724. — (3) Vgl. S. 376.

Aethylamin. Diäthylamin und Triäthylamin liefern mit Quecksilberchlorid ähnliche Niederschläge. — Teträthylammoniumoxyd fällt aus Quecksilberchlorid reines Oxyd, oder bei einem Kohlensäuregehalt basisches Chlorid.

Meyer giebt ferner (1) an, dafs das Aethylamin am einfachsten und sichersten durch Behandlung von Jodäthyl mit Ammoniak dargestellt werde. Auch die Methode von Wurtz durch Zersetzung des cyans. Aethyls gab eine gute Ausbeute; als weit weniger ergiebig erwies sich die Zersetzung des äthaminschwefels. Ammoniaks nach Strecker und die Destillation von schwefligs. Aldehydammoniak nach Göfsmann. Nach Meyer's Beobachtung bildet sich bei der Darstellung von cyans. Aethyl durch Destillation von Blutlaugensalz und ätherschwefels. Kali unter Zusatz von Braunstein oder Kupferoxyd etwas Aethylamin. Neben kohlens. Ammoniak und brennbaren Gasen erhielt er ein Destillat, dessen höchst unangenehmer, von Cyanäthyl herrührender Geruch auf Zusatz von Säuren verschwand. Cyanäthyl, sowohl das durch Destillation von ätherschwefels. Kali und Blutlaugensalz, wie das mit reinem Cyankalium bereitete, verschwand bei längerer Behandlung mit Salzsäure oder Schwefelsäure, und die Lösung hinterliefs beim Abdestilliren unter Entwickelung von Propionsäure neben Ammoniaksalz ein zerfliefsliches, in Alkohol lösliches Salz, welches mit Kali ein brennbares, nach Aethylamin riechendes Gas entwickelte und dessen Platinsalz nach dem 39,13 pC. betragenden Platingehalt das Aethylamindoppelsalz war. — Beim Erhitzen von gleichen Aequivalenten Jodäthyl und Cyansilber in einem zugeschmolzenen Glasrohr auf 100° erhält man ein dickflüssiges, beim Erkalten krystallinisch erstarrendes Oel, welches neben Jodsilber eine Verbindung von Cyanäthyl mit Cyansilber enthält und aus welchem durch Destillation kein reines Cyanäthyl gewonnen werden

(1) J. pr. Chem. LXVIII, 279; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 687.

Aethylamin.

kann. Bei der Destillation mit Wasser erhält man eine stark nach Cyanäthyl riechende Flüssigkeit, deren Geruch durch Säuren sogleich verschwindet; die verdampfte saure Flüssigkeit enthält unreines Aethylaminsalz. Erhitzt man ein Gemenge von Cyansilber, Jodäthyl und Wasser auf 100°, bis sich aus der halbgeschmolzenen Masse keine Blasen von Jodäthyl mehr entwickeln, so erhält man beim Erkalten der wässerigen Lösung schöne glänzende Krystalle von Cyansilber-Cyanäthyl (1). Durch Destillation dieser Verbindung mit Kali erhält man einen nach Cyanäthyl riechenden Körper, welcher durch Behandlung mit Salzsäure reines salzs. Aethylamin liefert. Behandelt man jedoch die wässerige Lösung des Umsetzungsproductes von Cyansilber und Jodäthyl mit verdünnter Schwefelsäure, so fällt unter Entwickelung von Blausäure und Kohlensäure Cyansilber nieder und die verdampfte Flüssigkeit enthält neben Aethylaminsalz einen beim Kochen mit Kali den Geruch nach Cyanäthyl gebenden Körper, von welchem Meyer nach einigen, jedoch nicht abgeschlossenen analytischen Versuchen vermuthet, dafs er eine Verbindung sei von Salzsäure mit Cyanäthyl, HCl, C_6H_5N, worin letzteres als Basis fungire.

Trimethylamin.

Dessaignes (2) unterwarf gröfsere Mengen von Menschenharn der Destillation, da das beim Verdampfen desselben entweichende kohlens. Ammoniak einen eigen-

(1) Eine gröfsere Menge dieser, nach der Formel AgCy, C_4H_5Cy zusammengesetzten Verbindung erhält man, wenn das geschmolzene, bei der Zersetzung von Cyansilber und Jodäthyl entstandene Product wiederholt mit Wasser ausgekocht und die beim Erkalten sich absetzenden Krystalle rasch zwischen Papier getrocknet werden. Ihr sehr unangenehmer Geruch verliert sich beim längeren Liegen an der Luft, indem Cyansilber von der Form der Krystalle zurückbleibt. Die Krystalle, welche sich im feuchten Zustand leicht schwärzen, sind mikroscopische quadratische Säulen, schmelzbar zwischen 80 und 90°, in Alkohol und Aether nur sehr wenig löslich. — (2) Compt. rend. XLIII, 670; Instit. 1856, 353; Ann. Ch. Pharm. C, 218; Chem. Centr. 1856, 960; J. pr. Chem. LXX, 502.

Trimethylamin. thümlichen Geruch zeigte. Das stark nach Ammoniak und auch nach Seefischen riechende Destillat färbte sich beim Uebersättigen mit Salzsäure röthlich; beim Verdampfen schied sich zuerst viel Salmiak aus. Die zur Trockene verdampfte Mutterlauge wurde mit Alkohol ausgezogen und die Lösung mit Platinchlorid versetzt, wo nach mehreren Krystallisationen schöne Krystalle des Doppelsalzes von salzs. Trimethylamin mit Platinchlorid erhalten wurden. Durch die Analyse wurde seine Zusammensetzung festgestellt. 65 Liter Flüssigkeit, die durch Destillation von vorher schon concentrirtem Harn erhalten waren, gaben 2200 Grm. Salmiak und nur 17 Grm. des Platindoppelsalzes, entsprechend 3,7 Grm. Trimethylamin. Dessaignes läfst es unentschieden, ob das Trimethylamin im Harn fertig gebildet vorhanden ist, oder als Zersetzungsproduct desselben auftrat.

Tetramethylammonium. C. Weltzien (1) hat die Verbindungen des Tetramethylammoniums mit Jod und Chlorjod, deren zum Theil schon im Jahresber. f. 1854, 481 Erwähnung geschah, näher untersucht. — Vermischt man eine Lösung von Tetramethylammoniumjodid mit so viel Jod in alkoholischer Lösung, als zur Bildung des Trijodids erforderlich wäre, so liefert die erste Krystallisation dennoch nur Pentajodid, dann folgen sich Tri- und Pentajodid, welche durch Auslesen von einander geschieden und durch Umkrystallisiren gereinigt werden müssen. Bei Ueberschufs an Jod erhält man nur das Pentajodid und als Mutterlauge eine braunschwarze, ölige, nicht krystallisirbare Flüssigkeit. Die Krystalle des Trijodids sind nach Schabus' Bestimmung rhombische Combinationen $\infty P . \infty \bar{P} \infty . \infty \check{P} \infty . \check{P} \infty . \frac{1}{4} \check{P} \infty$ ($\infty P : \infty P = 61^\circ 0'$; $\check{P} \infty : \check{P} \infty$ im basischen Hauptschnitt $= 70^\circ 56'$, $\frac{1}{4} \check{P} \infty : \frac{1}{4} \check{P} \infty$ daselbst $= 39^\circ 12'$; Ver-

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIX, 1; im Ausz. J. pr. Chem. LXX, 81; Chem. Centr. 1856, 650; Ann. ch. phys. [3] XLIX, 113.

hältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 0,8312 : 1,4037 : 1). Sie sind dunkelviolett gefärbt, stark glänzend, in Weingeist leichter löslich als das tafelförmige Pentajodid (1). Dieses letztere hat eine dunkelgrüngraue Farbe und vollkommenen Metallglanz; es schmilzt bei 120° und erstarrt wieder zu einer glänzenden krystallinischen Masse. — Beim Erwärmen dieser Superjodide mit Silberoxyd zerlegen sich dieselben augenblicklich und man erhält neben Jodsilber (und wenig jods. Silberoxyd) eine farblose, stark alkalische Lösung, welche neben dem Oxydhydrat der angewendeten Tetraverbindung auch das jods. Salz derselben enthält :

Tetramethylammonium.

$$3\,[N(C_2H_3)_4,\ J_3] + 8\,AgO = N(C_2H_3)_4O,\ JO_5 + 2\,[N(C_2H_3)_4O] + 8\,AgJ.$$

Versetzt man die vom Jodsilber abfiltrirte alkalische Flüssigkeit (besser nach dem Neutralisiren mit Jodsäure) mit Salzsäure unter gelinder Erwärmung, so entwickelt sich Chlor und es setzt sich eine sehr lockere, citronengelbe Verbindung ab, welche stark nach Chlorjod riecht und deren Analyse annähernd zur Formel $NC_8H_{12}JCl_4 = N(C_2H_3)_4Cl + JCl_3$ führte, wonach sie als ein dem Filhol'schen Ammoniumchlorid-Jodchlorid $NH_4Cl,\ JCl_3$ (2) entsprechendes Salz, oder auch als Tetramethylammonium-Pentajodid betrachtet werden könnte, in welchem 4 Atome Jod durch Chlor ersetzt sind. — Versetzt man Tetramethylammoniumchlorid direct mit Jodchlorid, so scheidet sich eine ähnliche citronengelbe Verbindung aus, deren Analyse aber besser mit der Formel $N(C_2H_3)_4JCl_3$ übereinstimmte. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Tetramethylammoniumjodid erhält man anfangs eine Fällung von Pentajodid, dann eine farblose Lösung, die beim Abdampfen eine citronengelbe Substanz von derselben Zusammensetzung $N(C_2H_3)_4JCl_3$ absetzt. Krystallisirt man dieses auf eine der angegebenen Arten erhaltene Tetramethylammonium-

(1) Ueber die Krystallform des Pentajodids vgl. Jahresber. f. 1855, 540. — (2) J. pharm. [2] XXV, 481; Berzelius' Jahresber. XX, 110.

Tetramethyl-ammonium.

Jodtrichlorid aus Wasser um, so erhält man glänzend gelbe geruchlose Krystalle, welche nach Schabus' Bestimmung dem quadratischen Systeme angehören (es sind quadratische Tafeln 0 P . P; P : P in den Endkanten = 122° 8′, in den Seitenkanten = 86° 20′, Länge der Hauptaxe = 0,663) und nach der Formel $N(C_2H_3)_4JCl_2$ zusammengesetzt sind.

Auch durch Behandlung von Teträthylammoniumtrijodid mit Silberoxyd erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche beim Uebersättigen mit Salzsäure unter Chlorentwickelung einen gelben Körper von der Zusammensetzung des Teträthylammoniumjodtrichlorids $N(C_4H_5)_4JCl_3$ absetzt.

Weltzien theilt nachfolgende krystallographische Bestimmungen mit, welche Schabus ausführte. Das Tetramethylammoniumjodid $N(C_2H_3)_4J$ krystallisirt in der quadratischen Combination P . ∞ P ∞; für P ist die Länge der Hauptaxe = 0,72232, die Neigung der Flächen in den Endkanten = 119° 18′, in den Seitenkanten = 91° 12′. Das Tetramethylammoniumchlorid $N(C_2H_3)_4Cl$ krystallisirt wahrscheinlich in Würfeln, aber die Krystalle eigneten sich nicht zu entscheidenden Messungen.

Acetylamin.

J. Natanson (1) hat gefunden, dafs das Acetylammoniumoxyd, dessen Darstellung im Jahresber. f. 1854, 485 beschrieben ist, durch Destillation sich spaltet in Wasser und eine flüchtige Base, das Acetylamin, nach der Gleichung : $C_4H_3, H_4NO_2 = C_4H_3, H_2N + 2 HO$. Zur Darstellung des Acetylamins läfst sich das Acetylammoniumoxyd leicht rein erhalten, wenn man die gelbe Flüssigkeit, die durch Einwirkung von Chlorelayl auf Ammoniak entsteht, bis zur Krystallisation des Salmiaks eindampft, die Mutterlauge von den Krystallen trennt und mit einem Ueberschufs von Barythydrat zur Trockene bringt. Der trockene Rückstand wird mit absolutem Alkohol er-

(1) Ann. Ch. Pharm. XCVIII, 291; im Ausz. J. pr. Chem. LXVII, 242; Chem. Centr. 1856, 599; Ann. ch. phys. [3] XLVIII, 111; Chem. Gaz. 1856, 303.

Acetylamin.

schöpft, von dem Auszug der Alkohol und dann das Wasser abdestillirt und der Rückstand auf 150 bis 220° erhitzt, wo neben Wasser gelbliche ölartige Tropfen übergehen, die man durch Rectification und Auffangen der bei 210 bis 220° übergehenden Portion reinigt. Sie bilden dann das reine Acetylamin C_4H_3, H_2N als schwach hellgelb gefärbtes, im reinsten Zustande wahrscheinlich farbloses Liquidum von ammoniakalischem, lange anhaftendem, bei gewöhnlicher Temperatur an Aldehydammoniak, in der Siedehitze an Anilin erinnernden Geruch. Der Siedepunkt der Base liegt bei 218°; ihr specifisches Gewicht ist bei 15° = 0,975; sie wird bei — 25° noch nicht fest. Der Dampf brennt mit weifsblauer Flamme. Mit Wasser und Alkohol mischt sie sich in allen Verhältnissen, nicht aber mit Aether; die wässerige Lösung, nicht die trockene Base, bläut stark Lackmus; der Geschmack ist caustisch. Von Natrium wird das Acetylamin nicht verändert. Mit Säuren verbindet es sich zu Salzen, welche alle Eigenschaften der Acetylammoniumoxydsalze besitzen. Zersetzt man diese Salze mit Kali, so kommt der characteristische Geruch des Acetylamins nicht mehr zum Vorschein, sofern das geruchlose Acetylammoniumoxyd entstanden ist. Die wässerige Lösung des Acetylamins behält aber den eigenthümlichen Geruch lange. An der Luft nimmt das Acetylamin Wasser und Kohlensäure auf; ein mit Salzsäure befeuchteter Glasstab erzeugt, über Acetylamin gehalten, weifse Nebel. Die Dampfdichte wurde zu 1,522 gefunden, berechnet ist sie 1,505. — Das Acetylamin fällt die meisten Metalloxydsalze. Die Acetylammoniumoxydsalze entwickeln beim Erwärmen mit Chlorkalklösung oder mit chroms. Kali und Schwefelsäure reichlich Aldehyd. Das Acetylammoniumplatinchlorid C_4H_5N, HCl, $PtCl_2$ ist ein orangegelbes amorphes Pulver, wenig in kaltem, leicht in heifsem Wasser löslich. — Erwärmt man Jodäthyl mit Acetylamin, so bildet sich das Jodür der äthylirten Base. Das erhaltene, in Wasser lösliche Product giebt, durch Kali zersetzt, ein braunes Oel, welches wahr-

Acetylamin. scheinlich Aethylacetylamin, C_4H_5, C_4H_3, HN, ist. — Erhitzt man Anilin mit Chlorelayl auf etwa 200°, so wird das Gemenge blutroth, indem neben salzs. Anilin auch salzs. Acetylanilin entsteht. Aus der wässerigen Lösung beider Salze wird durch Ammoniak nur das Anilin ausgefällt; aus der verdampften gelben ammoniakalischen Lösung läfst sich das salzs. Acetylanilin mit absolutem Alkohol ausziehen. Nach dem Abdunsten des Alkohols löst man in Wasser und fällt mit Barytwasser, wo sich das Acetylanilin als gelblichbrauner, in Alkohol löslicher, in Wasser und Aether unlöslicher Niederschlag abscheidet. Nach dem Verdunsten der alkoholischen Lösung bleibt es als glänzende, spröde, braune Masse, die sich in Säuren mit gelbrother Farbe löst und mit salpeters. Silberoxyd und Ammoniak erwärmt einen Silberspiegel, mit salpetrigs. Silberoxyd aber reichlich Aldehyd liefert. Die Salze sind nicht krystallisirbar. Das in heifsem Wasser lösliche amorphe Platindoppelsalz hat nach der Platinbestimmung die Formel $C_{12}H_5, C_4H_3, HN, HCl, PtCl_2$. — Buttersäureäther liefert mit einer alkoholischen Lösung von Acetylammoniumoxyd oder reinem Acetylamin erwärmt einen Brei von Krystallnadeln, welche das Acetylamid der Buttersäure zu sein scheinen.

Triphenylamin. A. Göfsmann (1) hat im Anschlufs an seine früheren Versuche (2) über das Verhalten einiger Aldehydverbindungen des sauren schwefligs. Ammoniaks beim Erhitzen mit Kalk auch das Zimmtsäure-Aldehyd in dieser Beziehung untersucht, und dabei die Bildung einer neuen flüchtigen Base beobachtet, welche er als Triphenylamin $C_{36}H_{15}N$ betrachtet. Göfsmann destillirt die durch Waschen mit 80- bis 90 procentigem Alkohol gereinigte Verbindung von Zimmtöl mit schwefligs. Ammoniak mit Kalk, ähnlich wie zur Darstellung von Amarin oder Lophin, und kocht das

(1) Ann. Ch. Pharm. C, 57; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 897; J. pr. Chem. LXX, 288; Ann. ch. phys. [3] XLIX, 372. — (2) Jahresber. f. 1854, 479; f. 1855, 558.

Triphenylamin.

dunkelgelbe, ölartige Destillat mit kohlens. Natron bis zur Entfernung von allem Ammoniak und der flüchtigen Kohlenwasserstoffe und rectificirt das mit Wasser gewaschene und dann getrocknete Oel vorsichtig im Wasserstoffstrom. Die bei 140 bis 150° übergehende Portion wird für sich aufgefangen. Die reine ölförmige Base ist anfangs farblos, färbt sich aber an der Luft bald röthlichgelb; sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerlöslich in Wasser, reagirt alkalisch und riecht nach Zimmtöl. Ihre Salze verändern sich, besonders in wässeriger oder alkoholischer Lösung, an der Luft eben so leicht, als die Base, unter Bildung eines schwierig zu entfernenden rothen Farbstoffs; die Platindoppelsalze sind dagegen beständig. — Mit concentrirter Salzsäure versetzt bleibt die Base ölartig, erstarrt jedoch beim Uebergiefsen mit 95procentigem Alkohol plötzlich zu einem Haufwerk farbloser Krystalle, welche mit absolutem Alkohol ausgewaschen werden müssen. Eine alkoholische Platinchloridlösung giebt mit einer Lösung des salzs. Salzes in starkem Alkohol einen voluminösen dunkelgelben Niederschlag, dessen Lösung in 75- bis 80procentigem Weingeist beim Verdunsten über Schwefelsäure 0,3 bis 0,5 mm grofse, dem regulären System angehörende kastanienbraune Krystalle des Platindoppelsalzes liefert. Es hat nach Göfsmann's Analyse die Formel: $C_{36}H_{15}N$, HCl, $PtCl_2$. Ein anderes Platinsalz von der Formel $C_{36}H_{15}N$, $PtCl_2$ erhält man durch Vermischen alkoholischer Lösungen der reinen Base und neutralen Platinchlorids als helleren körnig krystallinischen Niederschlag, wie der vorhergehende leicht in Wasser oder Weingeist löslich. Das Salz krystallisirt in an der Luft feucht werdenden Nadeln; auch salpeters. Silberoxyd und Quecksilberchlorid gehen mit der Base Verbindungen ein, welche aber beim Umkrystallisiren zerfallen. — Durch mehrtägiges Erhitzen der reinen Base mit Jodäthyl auf 100° und Behandeln des vom überschüssigen Jodäthyl befreiten Products in alkoholischer Lösung mit Silberoxyd erhält man eine ölartige, in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche, bitter

schmeckende und stark alkalisch reagirende Base, welche Silberoxyd löst, beim Kochen der wässerigen Lösung zersetzt wird und ein Platindoppelsalz von der Formel $C_{40}H_{19}N$, HCl, $PtCl_2$ bildet. Göfsmann schliefst hieraus, dafs die erste Base eine Nitrilbase, Triphenylamin = $3\ C_{12}H_5$, N, die durch Substitution mit Jodäthyl erhaltene dagegen eine Ammoniumbase sei, in welcher das vierte Wasserstoffäquivalent durch Aethyl vertreten ist.

Lophin. E. Atkinson und A. Göfsmann (1) haben das beim Erhitzen von schwefligs. Bittermandelöl-Ammoniak mit Kalk als Zersetzungsproduct auftretende *Lophin* (2) näher untersucht. Die reichlichste Ausbeute an diesem Körper erhält man durch rasches Erhitzen eines Gemenges von 10 bis 15 Grm. der Bittermandelölverbindung mit 30 bis 45 Grm. Aetzkalk und eben so viel Kalkhydrat in einer Retorte, wo anfangs nur wenig Amarin, sodann neben Ammoniak und geringen Mengen ölartiger und färbender Stoffe Lophin als Hauptproduct auftritt. Zur Reinigung des letzteren digerirt man das rohe Destillationsproduct zuerst wiederholt mit geringen Mengen mäfsig starken Alkohols, löst es sodann in siedendem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle und läfst krystallisiren, so lange sich grofse büschelförmig vereinigte Nadeln ausscheiden. Diese werden in salzsäurehaltendem Alkohol aufgenommen, die Lösung siedend heifs mit wässerigem Ammoniak übersättigt und die ausgeschiedene Base nochmals aus Alkohol umkrystallisirt. Das so erhaltene Lophin bildet oft zolllange büschelförmig vereinigte glänzende Nadeln, die beim Aufbewahren opalisirend werden; sie sind geruch- und geschmacklos, reagiren kaum alkalisch, lösen sich schwer in Aether, leichter in Alkohol und wenig in Wasser. Bei 250° verflüchtigen sie sich allmälig, ohne zu schmelzen, bei 265° schmel-

(1) Ann. Ch. Pharm. XCVII, 283; Chem. Soc. Qu. J. IX, 220; im Ausz. J. pr. Chem. LXVIII, 154; Chem. Centr. 1856, 420. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1855, 558.

Lophin.

zen sie zu einer klaren, bei 260° strahlig-krystallinisch erstarrenden Masse. Die sublimirte Base gleicht der Benzoësäure. Die alkoholische Lösung derselben, besonders aber des schwefels. und salzs. Salzes zeigen, obwohl in niederem Grade als das Chinin, die Erscheinungen der inneren Dispersion des Lichtes; sie bewirken aber keine Drehung der Polarisationsebene des Lichtes. Atkinson und Göfsmann berechnen aus ihren Analysen die Formel $C_{42}H_{17}N_2$. Das Pyrobenzolin von Fownes und Laurent ist, wie schon Gerhardt vermuthete, identisch mit dem Lophin, für welches Fownes die mit Atkinson und Göfsmann's analytischen Resultaten ganz wohl stimmende Formel $C_{21}H_8N$ aufgestellt hat, welche verdoppelt wahrscheinlicher ist als die von den letzteren Chemikern gewählte. Das Lophin verbindet sich als sehr schwache Base nur mit den stärkeren Säuren zu wohl characterisirten Salzen, die aber beim Umkrystallisiren leicht einen Theil der Säure verlieren. Das salzs. Lophin, $C_{42}H_{17}N_2$, HCl + HO, scheidet sich aus einer heifs gesättigten, mit Salzsäure versetzten alkoholischen Lösung der Base in grofsen, dem reinen Lophin ähnlichen, durchsichtigen klaren Nadeln aus, welche in Berührung mit der überstehenden Flüssigkeit in kleine weifse undurchsichtige Prismen zerfallen. — Das jodwasserstoffs. Salz, $C_{42}H_{17}N_2$ + HJ, krystallisirt ebenfalls in deutlichen grofsen Nadeln, welche in Alkohol und Aether noch leichter als das vorhergehende Salz löslich sind. Schwefels. Lophin $C_{42}H_{17}N_2$, HO, SO_3 (?) scheidet sich aus saurer Lösung beim allmäligen Verdunsten in soliden, oft 4 bis 5 Linien langen und 1½ bis 2 Linien breiten rhombischen Tafeln aus, die an der Luft verwittern und beim Umkrystallisiren stets unter Säureverlust zersetzt werden. Das salpeters. Salz erhält man aus der alkoholischen concentrirten Lösung der Base nach Zusatz von Salpetersäure in Blättchen, welche mit concentrirter Säure übergossen ölartig werden. Chlorwasserstoffs. Lophinplatinchlorid, $C_{42}H_{17}N_2$, HCl, $PtCl_2$, scheidet sich bei Zusatz einer verdünnten alko-

Lophin. holischen Platinchloridlösung zu einer warmen, mäfsig concentrirten des salzs. Salzes in Nadeln oder als orangegelbes krystallinisches Pulver aus. Es ist leicht in Alkohol löslich. Versetzt man eine concentrirte alkoholische Lophinlösung mit concentrirter neutraler alkoholischer Platinchloridlösung, so erhält man eine hellorangegelbe Verbindung, welche 17,27 bis 17,5 pC. Platin enthält und die deshalb von Atkinson und Göfsmann als eine Verbindung von Lophin mit Platinchlorid $4\ C_{42}H_{17}N_2 + 3\ PtCl_2$ angesehen wird. — Versetzt man eine heifs gesättigte alkoholische Lophinlösung mit alkoholischem salpeters. Silberoxyd, so erhält man beim Erkalten einen krystallinischen Brei, der aus Alkohol in grofsen weifsen, nach der Formel $C_{42}H_{17}N_2 + AgO, NO_5$ zusammengesetzten Nadeln krystallisirt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren zerfällt die Verbindung in eine schwerlösliche $2\ C_{42}H_{17}N_2 + 3\ AgO, NO_5$ und in eine leichter lösliche, in blendend weifsen Nadeln krystallisirbare $2\ C_{42}H_{17}N_2 + AgO, NO_5$. — Mit Jodäthyl setzt sich das Lophin weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 100° zu einer substituirten Base um, weshalb dasselbe von Atkinson und Göfsmann als eine Ammoniumbase und zwar von der Formel $\left.\begin{matrix}3\ C_{14}H_5 \\ H_2N\end{matrix}\right\}N$ betrachtet wird, welche das Unwahrscheinliche hat, dafs sie die früher Amid genannte Atomgruppe NH_2 als Element fungiren läfst.

Chinolin. C. G. Williams (1) hat durch weitere Untersuchungen über das Chinolin die von ihm (2) dafür angenommene Formel $C_{18}H_7N$ bestätigt. Er verwendete hierzu die aus Cinchonin mittelst Kali dargestellte Base, da die Gewinnung derselben aus Steinkohlentheer viel mühsamer ist. Die Formel stützt sich hauptsächlich auf die Analyse des Platindoppelsalzes, welches am leichtesten rein zu erhalten

(1) Trans. of the Royal Soc. of Edinb. Vol. XXI, part III, 377; Chem. Gaz. 1856, 261. 283; im Ausz. J. pr. Chem. LXIX, 355; Chem. Centr. 1856, 817. — (2) Jahresber. f. 1855, 550.

Chinolin.

ist und das aus einem Antheil der Base gewonnen war, deren Siedepunkt nach 14 maliger fractionirter Rectification zwischen 238° und 243° lag. Das Chinolinplatinchlorid bedarf bei gewöhnlicher Temperatur 893 Th. Wasser zur Lösung. — *Chinolingoldchlorid*, $C_{18}H_7N$, HCl, $AuCl_3$, bildet zarte canariengelbe Nadeln, die nur wenig in kaltem Wasser löslich sind. Das *Chinolinpalladiumchlorür*, $C_{18}H_7N$, HCl, PdCl, scheidet sich beim Vermischen mäfsig concentrirter Lösungen von Palladiumchlorür und salzs. Chinolin als reichlicher kastanienbrauner krystallinischer Niederschlag ab. Das *Chinolincadmiumchlorid*, $C_{18}H_7N$, HCl, 2 CdCl, dessen Zusammensetzung von Williams schon früher mitgetheilt wurde (1), scheidet sich beim Vermischen nicht zu concentrirter Lösungen beider Salze in weifsen voluminösen Nadeln aus, andernfalls erstarrt die Masse unter Temperaturerhöhung zu einem schneeweifsen Brei. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt es in oft zolllangen Nadeln. Bei 100° verliert das Salz 2 Aeq. Wasser, in viel höherer Temperatur ist es völlig flüchtig. — *Chinolin-Uranylchlorür*, $C_{18}H_7N$, HCl, Ur_2O_2Cl, bildet sich beim Vermischen einer Lösung von kohlens. Uranoxyd-Ammoniak in Salzsäure mit salzs. Chinolin in kurzen glänzenden gelben Nadeln, die nach kurzer Zeit die Flüssigkeit erfüllen. Aus verdünnteren Lösungen setzen sich prismatische Krystalle von oft beträchtlicher Gröfse ab. Das Salz ist leichtlöslich in Wasser. — *Saures oxals. Chinolin*, $C_{18}H_7N$, $C_4H_2O_8$, entsteht beim Vermischen einer Lösung von 16,5 Th. Oxalsäure in wenig Wasser mit 24,3 Th. Chinolin als weiche, weifse, krystallinische Masse, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol in feine seidenglänzende Nadeln übergeht. Bei längerem Trocknen bei 100° verliert das Salz Chinolin. — *Salpeters. Chinolin*, $C_{18}H_7N$, HO, NO_5, erhält man beim Verdampfen einer Lösung der Base in etwas überschüssiger verdünnter Salpetersäure als taigige, beim Erkalten erstar-

(1) Jahresber. f. 1855, 551.

Chinolin. rende Masse, die aus heifser alkoholischer Lösung in luftbeständigen, bei 100° nicht schmelzbaren weifsen Nadeln krystallisirt. Mit rauchender Salpetersäure verbindet sich die Base, ohne Bildung von Nitrochinolin. — *Saures chroms. Chinolin,* $C_{18}H_7N$, HO, 2 CrO_3, fällt beim Vermischen von überschüssiger verdünnter Chromsäure mit Chinolin als anfangs harzartige, beim Berühren mit einem Glasstab krystallinisch werdende Masse nieder, welche aus heifsem Wasser in glänzenden gelben Nadeln krystallisirt. — Für die Dampfdichte des Chinolins fand Williams die Zahl 4,519, die nach der 4 Volumen entsprechenden Formel $C_{18}H_7N$ berechnete ist 4,4583.

Erhitzt man ein Gemenge von Chinolin und überschüssigem Jodmethyl in einer verschlossenen Röhre 10 Minuten auf 100°, so erhält man jodwasserstoffs. Methylchinolin in schönen Krystallen. Mit Silberoxyd in der Kälte behandelt entsteht daraus eine stark alkalische, wenig beständige Lösung, welche mit Kali erwärmt einen stechenden Geruch entwickelt. Mit salpeters. Silberoxyd zersetzt liefert die Jodverbindung das salpeters. Salz, aus welchem durch Salzsäure und Platinchlorid das wenig lösliche Platindoppelsalz von der Formel $C_{18}H_6(C_2H_3)N$, HCl, $PtCl_2$ dargestellt wurde. Das Methylchinolin ist isomer mit dem Lepidin, mit welchem es aber keine weitere Aehnlichkeit hat. — Durch mehrstündiges Erhitzen von Jodäthyl mit Chinolin erhält man eine Krystallmasse, und aus dieser nach dem Abdestilliren des überschüssigen Jodäthyls und Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol blafsgelbe, grofse, wahrscheinlich cubische Krystalle von jodwasserstoffs. Aethylchinolin $C_{18}H_6(C_4H_5)N$, HJ, welches beim Erhitzen auf 100° vorübergehend blutroth wird. — Das Platindoppelsalz des Aethylchinolins ist ein goldgelber, wenig löslicher Niederschlag von der Formel $C_{18}H_6(C_4H_5)N$, HCl, $PtCl_2$. Das Aethylchinolin ist isomer mit dem Cryptidin. — Durch Silberoxyd wird das jodwasserstoffs. Aethylchinolin mit Leichtigkeit unter Bildung einer farblosen, stark alkalischen

Chinolin.

Flüssigkeit zersetzt, welche das Aethylchinolinammoniumoxydhydrat enthält. Die Lösung fällt Kupferoxyd-, Eisenoxyd-, Bleioxydsalze und Quecksilberchlorid. Aus Salmiak entwickelt sie Ammoniak. Im Wasserbad erhitzt wird sie carmoisinroth, beim Eintrocknen smaragdgrün und dann blau; beim Erhitzen mit überschüssigem Silberoxyd entwickelt sich ein flüchtiges, die Augen stark angreifendes Product. — Vermischt man heiſse Auflösungen von schwefels. Silberoxyd und jodwasserstoffs. Aethylchinolin, so erhält man unter Abscheidung von Jodsilber eine farblose Lösung, die beim Verdampfen an den Rändern tief blau, dann carmoisinroth und endlich fast schwarz wird. Die trockene Masse zeigt, wie Indigo, Kupferglanz. Die tief carmoisinrothe Lösung wird auf Zusatz von Ammoniak rosenroth, durch Salz- oder Salpetersäure scharlachroth. Die carmoisinrothe Lösung enthält wahrscheinlich das schwefels. Salz einer neuen, aus dem Aethylchinolin durch Oxydation entstandenen Base. Kalilauge schlägt aus derselben die färbende Substanz fast vollständig nieder; der prachtvoll röthlich-violette Niederschlag ist wenig löslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol mit carmoisinrother Farbe; die Lösung wird durch eine weingeistige Auflösung von Quecksilberchlorid gefällt. Die salzs. Lösung giebt mit Platinchlorid einen reichlichen Niederschlag, aus dessen nur 23,6 pC. betragendem Platingehalt sich keine einfache Beziehung zum Aethylchinolin entwickeln läſst. — Jodamyl wirkt erst bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° auf Chinolin ein. Die aus Alkohol leicht krystallisirende Jodverbindung hat nach der Jodbestimmung die Formel $C_{18}H_6(C_{10}H_{11})N$, HJ; das nach der Ausfällung des Jods daraus bereitete Platindoppelsalz ist = $C_{18}H_6(C_{10}H_{11})N$, HCl, $PtCl_2$. — Beim Eintröpfeln von Chinolin in eine Atmosphäre von Chlorgas bildet sich nach 12 bis 14 Stunden ein gelbes Oel, welches beim Behandeln mit Wasser eine weiſse unlösliche, nicht weiter untersuchte Substanz zurückläſst. Mit Chloracetyl liefert das Chinolin eine krystallinische, sehr zerflieſsliche Masse.

Chinolin.

Williams hat ferner, zur weiteren Prüfung der früher (1) von ihm ausgesprochenen Ansicht, daſs in dem Steinkohlentheer noch andere dem Chinolin homologe Basen enthalten seien, 50 Gallonen Steinkohlentheeröl von sehr hohem Siedepunkt und schwerer als Wasser mit Schwefelsäure behandelt, die saure Flüssigkeit mit Kalk destillirt und von dem Destillat den als schweres Oel etc. abgeschiedenen, Anilin und einige nicht basische Substanzen enthaltenden Antheil, zur Zerstörung der Basen der Anilinreihe nach dem Verfahren von Hunt (2) mit salpetrigs. Kali und Salzsäure behandelt. Die saure, vom schweren (Phenyl- und Kressylhydrat enthaltenden) Oel abgegossene Flüssigkeit wurde durch Destillation in einem Strom von Wasserdampf von den nichtbasischen Substanzen, worunter Naphtalin, befreit, sodann durch Kohle filtrirt, mit Kali versetzt und die abgeschiedene Base mit Stücken von Kalihydrat in Berührung gebracht. Durch mehr als hundert fractionirte Destillationen wurden daraus Destillate von 177 bis 274° Siedepunkt gewonnen. Da die Anwesenheit des Chinolins in diesen Basen schon sicher ermittelt war, so suchte Williams zuerst nach dem von ihm als Zersetzungsproduct des Cinchonins schon beschriebenen Lepidin (3). Der Geruch des Lepidins aus Steinkohlentheeröl ist genau derselbe, wie der des Lepidins aus Cinchonin, allein seine Salze, insbesondere das chromsaure, krystallisiren weit schwieriger und haben einen naphtalinartigen Beigeruch. Gegen Salpetersäure verhält sich die Base aus beiden Quellen gleich, aber der Siedepunkt des Lepidins aus Steinkohlentheer lag zwischen 252 und 257°, während der derselben Base aus Cinchonin 266 bis 271° beträgt. Das spec. Gew. des Lepidins aus Steinkohlentheeröl ist = 1,072 bei 15°, also geringer als das des Chinolins. Das Lepidinplatinsalz aus Steinkohlentheer ist anfangs weich, harzartig und erst später

(1) Jahresber. f. 1855, 552. — (2) Jahresber. f. 1849, 391. — (3) Jahresber. f. 1855, 550.

krystallinisch werdend, in seiner Zusammensetzung aber nicht wesentlich verschieden von aus Cinchonin abstammendem Salz. — Jodwasserstoffs. Aethyllepidin, mittelst der Base aus Steinkohlentheeröl durch mehrstündiges Erhitzen mit Jodäthyl dargestellt, bildet braune, beim Umkrystallisiren aus Alkohol canariengelb werdende Nadeln von der Formel $C_{20}H_8(C_4H_5)N$, HJ. Das Platindoppelsalz ist = $C_{20}H_8(C_4H_5)N$, HCl, $PtCl_2$. — Die Bestimmung der Dampfdichte des Lepidins aus Steinkohlentheer ergab die Zahl 5,15 (aus Cinchonin 5,14), die Rechnung verlangt 4,94.

Chinolin.

In dem Antheil der Basen aus Steinkohlentheer, welcher den höchsten Siedepunkt (bei etwa 274°) besafs, hat Williams ferner die Gegenwart einer weiteren, von ihm *Cryptidin* genannten flüchtigen Base dargethan, welche nach der Formel $C_{22}H_{11}N$ zusammengesetzt ist. Die Zusammensetzung konnte indessen nur durch die Analyse des in gelben Nadeln krystallisirenden Platindoppelsalzes festgestellt werden. — Das Chinolin ist demnach das erste Glied einer Reihe von Nitrilbasen, von welcher folgende Glieder bekannt sind :

Chinolin	$C_{18}H_7N$
Lepidin	$C_{20}H_9N$
Cryptidin	$C_{22}H_{11}N$.

Naphtylamin.

Erhitzt man, nach H. Limpricht (1), Naphtylamin (Naphtalidam) mit Bromäthyl einige Stunden in einem Apparat, der das Zurückfliefsen der condensirten Bromäthyldämpfe gestattet, oder läfst man dieselben einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung, so bilden sich röthlich gefärbte, warzige Krystalle von bromwasserstoffs. Aethylnaphtylamin, $C_{20}H_8$, C_4H_5, N, HBr, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren farblos erhalten werden. Kali scheidet aus der Lösung dieses Salzes nicht Aethylnaphtylamin, sondern Naphtylamin ab.

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIX, 117; im Ausz. J. pr. Chem. LXIX, 315; Chem. Centr. 1856, 816.

Naphtylamin.

W. H. Perkin (1) hat das Verhalten des Naphtylamins zu Chlorcyan, von dem schon durch Versuche von Cahours und Cloëz (2) die Analogie mit dem Verhalten des Anilins nachgewiesen war, näher untersucht. Das Naphtylamin erhält man am besten durch Destillation des Nitronaphtalins mit Eisen und Essigsäure, Lösen in wässeriger Salzsäure und Destillation des zur Trockene verdampften Filtrats mit Kalk. — Leitet man Chlorcyan mittelst eines Aspirators durch geschmolzenes Naphtylamin unter sorgfältiger Erhitzung, so verwandelt sich die Base in eine schwarze harzige Masse, welche zum grofsen Theil aus dem salzs. Salz einer neuen Base, des *Menaphtylamins*, besteht. Durch Lösen dieser Masse in viel heifsem Wasser, Ausfällen mit Kali oder Ammoniak und Umkrystallisiren des ausgewaschenen Niederschlags aus Weingeist erhält man die Base in kleinen weifsen Nadeln. Sie hat die Formel $C_{42}H_{17}N_3$. Die Bildung des Menaphtylamins ist demnach der des Melanilins und Metoluidins völlig analog.

$$2\ C_{20}H_9N + C_2NCl = C_{42}H_{17}N_3 + HCl$$
Naphtylamin Chlorcyan.

Die Base färbt sich an der Luft, ist geruchlos, von bitterem Geschmack, schmilzt bei 200° zu einem durchsichtigen gelblichen Oel und zersetzt sich bei 260° in reines Naphtylamin, welches überdestillirt, und in eine braune Masse, welche zurückbleibt und welche wahrscheinlich eine dem Anilin-Mellon analoge Zusammensetzung hat. Das Menaphtylamin ist beinahe unlöslich in Wasser, nur wenig löslich in Weingeist und Aether und bläut rothes Lackmuspapier. Mit allen Säuren bildet es meist amorphe oder sehr wenig krystallinische, nur schwierig in Wasser lösliche Salze, welche durch Säuren und Salzlösungen gefällt werden

(1) Ann. Ch. Pharm. XCVIII, 286; Chem. Soc. Qu. J. IX, 8; Chem. Gaz. 1856, 119; Phil. Mag. [4] XII, 226; Instit. 1856, 300. 406; J. pr. Chem. LXVIII, 152. 441; Chem. Centr. 1856, 394. — (2) Jahresber. f. 1854, 475.

und aus welchen Kali und Ammoniak die Base als rein Naphtylamin. weifses Pulver abscheiden. Das salzs. Salz, $C_{42}H_{17}N_3$, HCl, ist sehr löslich in Weingeist und Aether, röthet sich an feuchter Luft und zersetzt sich in der Hitze in sublimirendes salzs. Naphtylamin und einen schwarzen Rückstand. Das schwefels. Salz ist weifs, amorph, nur mäfsig löslich in Weingeist und Aether; das salpeters. Salz scheidet sich aus der Lösung der Base in sehr verdünnter Salpetersäure in kleinen weifsen Prismen aus, die beinahe unlöslich in kaltem Wasser, aber leicht löslich in Aether und Weingeist sind. Das phosphors. Menaphtylamin ist weifs, krystallinisch, ebenfalls leicht löslich in Weingeist und Aether; das oxals. Salz krystallisirt in kleinen Büscheln von weifsen Nadeln; die jod- und bromwasserstoffs. Verbindungen sind krystallinisch und leicht löslich in Weingeist. Das Platindoppelsalz (19,0 pC. Platin enthaltend) bildet aus alkoholischer Lösung gefällt kleine gelbe Schuppen, aus wässeriger Lösung ein amorphes Pulver. Goldchlorid giebt mit Menaphtylaminsalzen einen blauen Niederschlag. — Rauchende Schwefelsäure liefert mit Menaphtylamin eine in der Wärme flüssige Masse, welche eine leicht zersetzbare, ein lösliches Bleisalz bildende Säure enthält. Rauchende Salpetersäure liefert unter heftiger Einwirkung Substitutionsproducte; Chlor, Brom und Jod scheinen neutrale Körper zu geben. — Leitet man Cyan durch Aether, in welchem Menaphtylamin suspendirt ist, so löst sich zuerst alles auf und dann scheidet sich ein dunkelgelber, schwach krystallinischer Körper ab, der durch Waschen mit Aether gereinigt, nach der Formel $C_{46}H_{17}N_5$ zusammengesetzt ist. Er ist, analog dem Dicymelanilin, durch Verbindung von 2 Aeq. Cyan mit 1 Aeq. Menaphtylamin entstanden; Perkin nennt ihn defshalb *Dicymenaphtylamin.* Er ist eine sehr unbeständige Base, leicht löslich in verdünnten Säuren und daraus unmittelbar nach der Auflösung wieder durch Ammoniak fällbar. Läfst man aber seine Auflösung in Salzsäure einige Augenblicke stehen, oder besser vermischt man eine warme weingeistige

Naphtylamin. Lösung von Dicymenaphtylamin mit verdünnter Salzsäure, so scheidet sich eine gelbe, schuppige Substanz von der Formel $C_{46}H_{15}N_3O_4$ aus, welche Perkin wegen ihrer Analogie mit dem Melanoximid *Menaphtoximid* nennt. Es entsteht nach der Gleichung $C_{46}H_{17}N_5 + 4\ HO + 2\ HCl = C_{46}H_{15}N_3O_4 + 2\ NH_4Cl$. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Weingeist und Aether, und durch Kali in Menaphtylamin und Oxalsäure zersetzbar, wonach es als zweifach-oxals. Menaphtylamin *minus* 4 HO betrachtet werden kann. Durch Einwirkung von Säuren entstehen ebenfalls Oxalsäure und Menaphtylamin, neben einem weifsen, neutralen Körper. — Menaphtoximid schmilzt bei 245° und liefert bei 260° weifse, eigenthümlich stark riechende Dämpfe, welche wahrscheinlich die der Anilocyansäure correspondirende Naphtalocyansäure enthalten.

Nach Versuchen von R. Ganahl, vorläufig mitgetheilt durch L. Chiozza (1), zersetzt sich mit Wasser gemengtes Naphtylamin beim Einleiten von salpetriger Säure unter Gasentwickelung und anfangs blauer, dann purpurner Färbung, indem das von Piria (2) als Naphtameïn bezeichnete Oxydationsproduct entsteht. Bei längerer Wirkung der salpetrigen Säure erhält man neben einem harzartigen Rückstand eine kleine Menge eines krystallinischen, in Alkohol mit citronengelber Farbe löslichen Pulvers. Leichter und in gröfserer Menge bildet sich letzteres bei Behandlung von mit Wasser befeuchtetem salpeters. Naphtylamin mit salpetriger Säure. Es entwickelt sich alsdann Stickgas, die Masse wird gelblichbraun, und erhitzt man nun das Gemenge zum Sieden, so erhält man bei fortdauernder Gasentwickelung ein braunes Pulver, welches nach dem Auswaschen mit Wasser, Lösen in Alkohol, Ausfällen mit Wasser und wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol in

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIX, 240; im Ausz. J. pr. Chem. LXX, 125; Chem. Centr. 1856, 820. — (2) Jahresber. f. 1850, 507.

röthlichbraune Nadeln übergeht, die unter dem Mikroscop als gelbe Blättchen erscheinen. Sie sind in Aether und Ammoniak löslich und haben alle Eigenschaften einer Säure. Das Ammoniaksalz bildet gelbliche, in heifsem Wasser lösliche Blättchen; Baryt- und Bleisalze erzeugen darin eine citrongelbe, Kali und Natron, so wie salpeters. Silberoxyd eine orangegelbe Fällung. Aehnlich der Pikrinsäure färbt dieser Körper Haut und Gewebe gelb, aber er verpufft nicht beim Erhitzen. Die Analyse ergab Zahlen, die zu der Formel $C_{18}H_6N_2O_8$ führen, welche indessen der Bestätigung durch weitere Versuche bedarf (1).

Conydrin.

Th. Wertheim (2) hat in dem Schierling eine neue, von dem Coniin verschiedene organische Base entdeckt. Sie ist sowohl in den Blüthen, wie in dem reifen Samen der Pflanze und, wie es scheint, unabhängig von ihrem Standorte enthalten. Man gewinnt diese Base in folgender Weise. Die frischen Blüthen des Schierlings werden mit heifsem schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen und der mäfsig concentrirte Auszug nach der Uebersättigung mit Aetzkalk oder Aetzkali einer möglichst raschen Destillation unterworfen. Das alkalische, neben der neuen Base noch Coniin und Ammoniak enthaltende Destillat wird mit Schwefelsäure neutralisirt, im Wasserbade zur stärksten Syrupconsistenz verdampft, der Rückstand mit höchst rectificirtem Alkohol ausgezogen und der Auszug von ausgeschiedenem schwefelsaurem Ammoniak abfiltrirt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols versetzt man die rückständige Masse unter fortwährender Abkühlung allmälig mit einem bedeutenden Ueberschusse stark concentrirter Kalilauge, Die erkaltete Mischung wird sodann wiederholt mit Aether geschüttelt, die abgegossene Aetherlösung im Wasserbade möglichst vollständig abdestillirt und der Rückstand sodann

(1) Vgl. Church und Perkin's Angaben bei »Benzol und davon sich Ableitendem«. — (2) Ann. Ch. Pharm. C, 328; Wien. Acad. Ber. XXII, 113; Chem. Centr. 1857, 40.

Conydrin. in einer kleineren tubulirten Retorte im Oelbade in einem Strome von Wasserstoff destillirt. Es geht zuerst neben etwas Aether und Wasser Coniin über, bei steigender Wärme (bei 150 bis 210°) und um so früher, je langsamer die Destillation vorher geleitet wurde, erfüllt sich sodann der Helm und Hals der Retorte mit schönen farblosen, prachtvoll irisirenden Krystallblättern. Die sublimirte, mit gleichzeitig übergegangenem Coniin verunreinigte Krystallkruste wird in einer Kältemischung abgekühlt, sodann stark gepreſst und wiederholt aus Aether umkrystallisirt, wo man vollkommen farblose, perlmutterglänzende, schwach nach Coniin riechende Krystalle erhält. 280 Kilogrm. frischer Blüthe lieferten so 17 Grm. Krystalle. Auch völlig reifer Samen gab neben gewöhnlichem Coniin eine nicht unbedeutende Menge derselben. Die neue Base schmilzt in gelinder Wärme und sublimirt schon unter 100° allmälig. In höherer Temperatur verflüchtigt sie sich rasch und ohne Rückstand, dabei einen eigenthümlichen, dem des Coniins ähnlichen Geruch verbreitend. Sie ist in Wasser ziemlich löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Lösungen reagiren stark alkalisch. Sie treibt schon bei gewöhnlicher Temperatur das Ammoniak aus seinen Verbindungen aus, scheint aber ihrerseits durch Coniin aus ihren Salzen abgeschieden zu werden. Die mit Salzsäure neutralisirte Lösung ist durch Verdunstung nicht krystallisirbar; versetzt man dieselbe aber mit nicht überschüssigem Platinchlorid in alkoholischer Lösung und läſst zuerst im leeren Raume, dann an der Luft verdunsten, so erhält man ausgezeichnet schöne, groſse, hyacinthrothe Krystalle, welche dem rhombischen Systeme angehören und lose verbunden meist als rechtwinkelige Tafeln mit mehrfacher Kantenzuschärfung erscheinen. — Die Analyse dieser Platinverbindung führte zu der Formel $C_{16}H_{17}NO_2$, HCl, $PtCl_2$, woraus sich für die Zusammensetzung der Base $C_{16}H_{17}NO_2$ ergiebt, wonach sie sich also um 2 HO von der des ge-

wöhnlichen Coniins, $C_{16}H_{15}N$, unterscheidet. Wertheim erhitzte 4 Grm. der reinen krystallisirten Base mit 12 Grm. wasserfreier Phosphorsäure in einer mit Wasserstoff gefüllten Röhre $1\frac{1}{2}$ Stunden lang im Oelbad auf 200°, löste sodann die geschmolzene, völlig homogene Masse in Wasser, versetzte mit überschüssiger Kalilauge und schüttelte mit Aether. Die ätherische Lösung lieferte alsdann beim Abdestilliren keine krystallisirbare Base, wohl aber eine so reichliche Menge ölartiges Coniin, dafs nach dem Sättigen mit Salzsäure und Verdunsten unter der Luftpumpe 2,5 Grm. salzs. Coniin erhalten wurden. Das salzs. Coniin ist leicht krystallisirbar und in deutlich ausgebildeten, grofsen, nicht zerfliefslichen, wasserhellen, 2 bis 3^{mm} langen Krystallen mit lebhaft fettartig glänzenden Flächen zu erhalten; diese sind nach Peters' Bestimmung rhombische Combinationen, mit den Flächen $\infty P \,.\, \infty \mathring{P} \frac{4}{3} \,.\, \infty \bar{P} \infty$ (durch das Vorherrschen dieser Fläche sind die Krystalle tafelartig) $.\, \infty \breve{\mathring{P}} \infty \,.\, 0P \,.\, \bar{P} \infty \,.\, \breve{P} \infty \,.\, P$, mit dem Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 2,396 : 2,800 : 1 und den Neigungen $\infty P : \infty P = 97°$, $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty$ an der Hauptaxe = 127°. Eine von Wertheim ausgeführte Analyse des Salzes ergab die Formel $C_{16}H_{15}N$, HCl. Da somit festgestellt ist, dafs die neue Base in der That Coniin + 2 HO ist, so nannte sie Wertheim *Conydrin*. Von dem aus dem Conydrin erhaltenen Coniin tödteten 9 Milligrm. einen Grünling in $2\frac{1}{2}$ Minuten; die gleiche Dosis Conydrin rief bei einem anderen Grünling nur vorübergehende Intoxicationserscheinungen hervor. Es kann folglich an der Identität des künstlichen mit dem gewöhnlichen Coniin nicht mehr gezweifelt werden. Bei einem Kaninchen riefen 3 Decigrm. Conydrin sehr beschleunigte Athembewegung und Nachschleppen der hinteren Extremitäten hervor, welche Erscheinungen aber nach einer Stunde wieder verschwunden waren; von gewöhnlichem Coniin tödteten 3 Decigrm. ein Kaninchen in 2 Minuten.

Conydrin.

Chinin. Wittstein (1) glaubt aus einigen elementar-analytischen Versuchen schliefsen zu können, dafs die Verbindung von Chinin mit Citronsäure — welche sich als krystallinischer Brei abscheidet, wenn man eine wässerige Lösung von Citronensäure in der Siedehitze mit Chinin sättigt und das Filtrat erkalten läfst — die Formel $4\,C_{20}H_{12}NO_2, 2\,HO + C_{12}H_5O_{11} + 11\,HO$ habe.

Cinchonidin. Wittstein (2) hat aus einer Chinarinde, welche von Hamburg aus als *Cort. Chinae rubiginosus* in den Handel gebracht, in der Verpackung und ihrem Aeufseren aber der *China Calisaya* oder *China regia* ähnlich war (weshalb sie von Wittstein *China pseudoregia* genannt wird), eine Base von folgenden Eigenschaften aufgefunden. Sie krystallisirt in farblosen, glänzenden, 1 bis 2 Linien langen Nadeln und Prismen, die zum schief-rhomboïdischen Systeme gehören. Sie ist geruchlos, bitter schmeckend, bei 169° schmelzbar, beim Erkalten krystallinisch erstarrend. 1 Th. bedarf 398 Th. Aether bei 18°, 88 Th. Alkohol von 0,833 spec. Gewicht bei 18° und 19 Th. desselben in der Siedehitze, 3287 Th. Wasser von 18° und 596 Th. Wasser in der Siedehitze zur Lösung. Die alkoholische Lösung reagirt deutlich, die ätherische schwach, die wässerige gar nicht alkalisch. Chlorwasser löst die Base farblos auf; Ammoniak erzeugt dann einen leichten grauweifsen flockigen Niederschlag, der sich im Ueberschufs mit hell weingelber Farbe löst. Gegen Metallsalze als Fällungsmittel zeigt sie kein besonders characteristisches, von dem anderer Chinabasen abweichendes Verhalten. Aus der Elementaranalyse der Base und der Platinbestimmung des Platindoppelsalzes leitet Wittstein für erstere die Formel $C_{18}H_{10}NO$ ab; er nennt sie *Cinchonidin*. Von dem Chinidin, welches

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 552; N. Jahrb. Pharm. VI, 257; Arch. Pharm. [2] LXXXIX, 27; Chem. Centr. 1856, 848. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 511; N. Jahrb. Pharm. VI, 195; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 840.

Leers (1) analysirte, unterscheidet sich Wittstein's Cinchonidin kaum in der Zusammensetzung, wohl aber in seinem Verhalten gegen Lösungsmittel, sofern es in Alkohol und Aether weit weniger löslich ist, als Chinidin (2).

Huanokin.

A. Erdmann (3) hat in einer vor etwa 10 Jahren in Bremen importirten und von Delondre und Bouchardat (4) als *China de Huanuco plana* beschriebenen und abgebildeten Rinde eine neue Pflanzenbase, das *Huanokin*, entdeckt. Die Rinde wird im Norden von Lima, in den Wäldern von Huanuco, wie es scheint von *Cinchona nitida* eingesammelt und hat die gröſste Aehnlichkeit mit der *China calisaya*. Zur Gewinnung der Base extrahirte Erdmann die Rinde wiederholt in der Siedehitze mit salzsäurehaltigem Wasser, fällte den eingeengten Auszug mit Aetznatron und reinigte dann den Niederschlag durch wiederholtes Auflösen desselben in Salzsäure, zuletzt in Essigsäure und Wiederabscheiden durch Natron, bis er weiſs war. Aus der Auflösung des gewaschenen und getrockneten Niederschlags in Alkohol schied sich nach dem Abdestilliren des Alkohols eine Base in kleinen glänzenden Krystallen aus, welche von denen der bis jetzt bekannten Chinabasen ganz verschieden waren und welcher Erdmann den obigen Namen beilegte. Sie krystallisirt in kleinen farblosen Prismen, ist ohne Geschmack, reagirt aber schwach alkalisch, stärker in der alkoholischen Lösung, die auch schwach bitter schmeckt. Sie ist ohne Zersetzung leicht schmelzbar und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; stärker erhitzt sublimirt sie. In Wasser ist das Huanokin so gut wie unlöslich. Bei 17° braucht es 400 Th., in der Siedehitze 110 Th. Alkohol von 80 pC.; von Aether bei 17° 600 Th., in der Siedehitze 470 Th. zur Auflösung. Das schwefels. Salz ist kaum in Wasser löslich, aber leicht löslich in einem

(1) Jahresber. f. 1852, 538. — (2) Vgl. auch Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VI, 207. — (3) Ann. Ch. Pharm. C, 341; im Ausz. J. pr. Chem. LXX, 422. — (4) Quinologie (1854), 27.

Ueberschufs an Säure; die Lösung schillert nicht. Das salzs. Salz ist leicht löslich; es krystallisirt in grofsen klaren Prismen von äufserst bitterem Geschmack; seine Lösung schillert ebenfalls nicht. Das Platindoppelsalz ist ein hellgelber, aus saurer Lösung in deutlichen Krystallen sich abscheidender Niederschlag. Die Salze des Huanokins werden durch ätzende und kohlens. Alkalien weifs, durch Galläpfeltinctur gelblichweifs gefällt. Mit Quecksilberchlorid entsteht ein weifses, mit Goldchlorid ein gelbes unlösliches Doppelsalz. Göfsmann hat die Analyse der Base ausgeführt und die Formel des Cinchonins $C_{20}H_{12}NO$ dafür gefunden. — Nach Versuchen von Homeier und Schmidt wirkt die Base als kräftiges Fiebermittel.

Brucin.

Vermischt man, nach Gunning (1), eine alkoholische erkaltete Lösung von Brucin mit überschüssigem Jodäthyl, so bilden sich nach kurzer Zeit in der Flüssigkeit kleine, in Wasser unlösliche, aber in heifsem Alkohol leicht lösliche Krystalle von jodwasserstoffs. Aethylbrucin, deren Analyse zur Formel $\left.\begin{matrix}C_{46}H_{25}\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N_2O_8$, HJ + HO führte. Durch Kali läfst sich aus diesem Salze die Base nicht abscheiden; durch Behandlung mit frisch gefälltem Silberoxyd erhält man aber das in Alkohol, Aether und Wasser sehr leicht lösliche Aethylbrucin. Es reagirt stark alkalisch, fällt Eisenoxyd, Zinkoxyd und Thonerde, und löst die beiden letzteren Oxyde wieder auf. Es treibt das Ammoniak aus seinen Salzen aus, und absorbirt Kohlensäure aus der Luft. In fester Form läfst es sich nicht darstellen; seine Lösungen färben sich beim Verdampfen. Mit Salpetersäure giebt es die nämliche characteristische Färbung, wie das Brucin. Säuren werden von der Base vollkommen neutralisirt. Das salpeters. und das salzs. Salz krystallisiren; ihre Lösungen färben sich aber beim Verdampfen. Das salzs. Salz liefert mit Platinchlorid ein goldgelbes, aus kochendem Wasser

(1) J. pr. Chem. LXVII, 46.

krystallisirbares Doppelsalz, dessen Platingehalt der Formel $C_{50}H_{30}N_2O_8$, HCl, $PtCl_2$ entspricht.

Codeïn. An rhombischen Krystallen von Codeïn, welche $\infty P . \breve{P}\infty . \frac{1}{2}\breve{P}\infty$ zeigten, bestimmte Keferstein (1), die Resultate früherer Messungen bestätigend, $\infty P : \infty P$ im brachydiagonalen Hauptschnitt = 92°8′, $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty$ daselbst = 100°40′, $\frac{1}{2}\breve{P}\infty : \frac{1}{2}\breve{P}\infty$ daselbst = 134°58′ (Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 0,9634 : 1 : 0,8295).

Solanin. Nach A. Moitessier (2) sind die in verschiedenen Arten des Genus *Solanum* (z. B. in *S. nigrum*, *S. dulcamara*, *S. tuberosum*) enthaltenen Basen, welche man bisher für identisch gehalten hat, nach ihren physikalischen Eigenschaften merklich verschieden. Für das aus *Solanum dulcamara* dargestellte Solanin findet Moitessier die Formel $C_{42}H_{35}NO_{14}$. Die Salze dieser Base sind alle amorph und gummiartig, weshalb das Aequivalent derselben durch Untersuchung einiger Abkömmlinge festgestellt wurde. — Erhitzt man eine alkoholische Lösung von Solanin und Jodäthyl in einer zugeschmolzenen Röhre auf 120° und fällt das Product mit Ammoniak, so erhält man Aethylsolanin als eine weifse, anscheinend amorphe Masse, die aber unter dem Mikroscop sich als aus verfilzten Krystallen zusammengesetzt zeigt. Es ist geruchlos, schmeckt bitter und ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Der gefundene Kohlen- und Wasserstoffgehalt entspricht der Formel $C_{46}H_{39}NO_{14} = C_{42}H_{34}(C_4H_5)NO_{14}$. Alle Salze des Aethylsolanins sind gummiartig und leichtlöslich; sie sind sehr giftig und wirken wie das Solanin selbst. — Das Amylsolanin, $C_{42}H_{34}(C_{10}H_{11})NO_{14}$, in derselben Weise mit Jodamyl dargestellt, ist dem Aethylsolanin für sich wie in den Salzen sehr ähnlich. Eben so das Aethylamylsolanin, $C_{42}H_{33}(C_4H_5)(C_{10}H_{11})NO_{14}$, welches durch Einwirkung von

(1) In der S. 19 angef. Abhandl. — (2) Compt. rend. XLIII, 978; Instit. 1856, 411; Ann. Ch. Pharm. CI, 368; Chem. Centr. 1857, 124.

Jodamyl auf Aethylsolanin oder von Jodäthyl auf Amylsolanin erhalten wird.

Colchicin.

L. Oberlin (1) versuchte nach dem von Geiger und Hesse angegebenen Verfahren die Darstellung des Colchicins, ohne jedoch ein krystallisirbares Product erhalten zu können. Die wässerige, mit Schwefelsäure oder Salzsäure angesäuerte Lösung des so dargestellten Colchicins färbt sich jedoch, bis zu einem gewissen Punkt concentrirt, intensiv gelb und giebt dann mit Wasser einen gelblichweifsen Niederschlag, welcher, durch Waschen von färbenden Materien befreit, in Alkohol und Aether löslich ist und leicht krystallisirt. Bei Anwendung von Salzsäure erhält man nach mehrwöchentlichem Stehen eine reichlichere Menge des krystallisirten Productes, welches gepulvert und gewaschen nach dem ersten Umkrystallisiren fast weifs ist, was bei dem mit Schwefelsäure dargestellten Körper nur schwierig zu erreichen ist. Dieser krystallinische Körper ist kein Salz; er ist neutral und durch Reagentien lassen sich die zu seiner Bereitung verwendeten Säuren darin nicht nachweisen. Oberlin nennt ihn *Colchiceïn*, da er von dem Colchicin Geiger's und Hesse's, welches Oberlin für ein complexes Product hält, wesentlich verschieden ist. Das Colchiceïn krystallisirt in perlmutterglänzenden Lamellen; obwohl fast unlöslich in Wasser, ertheilt es demselben doch, besonders in der Siedehitze, einen bitteren Geschmak; der in der Wärme gelöste Antheil scheidet sich beim Erkalten sogleich wieder ab. In Alkohol, Aether, Holzgeist, Chloroform ist das Colchiceïn leicht löslich; die Lösungen besitzen einen sehr intensiven, bleibend bitteren Geschmack. Die alkoholische Lösung des Colchiceïns färbt sich auf Zusatz von Platinchlorid, ohne Bildung eines Niederschlags. Reine und concentrirte Sal-

(1) Compt. rend. XLIII, 1199; J. pharm. [3] XXXI, 248; J. pr. Chem. LXXI, 112; ausführlich Ann. ch. phys. [3] L, 108.

petersäure löst das Colchiceïn mit zuerst intensiv gelber Farbe, die aus Violett in Dunkelroth und Hellroth wieder in Gelb übergeht. Concentrirte Schwefelsäure bildet eine selbst beim Verdünnen mit Wasser bleibende gelbe Lösung, in welcher beim Stehen braune Flocken sich absetzen. Salzsäure löst es mit hellgelber Farbe, Essigsäure bewirkt keine Farbenänderung. Das Colchiceïn ist löslich in Ammoniak und krystallisirt daraus beim Verdunsten; es ist auch löslich in Kali, färbt sich mit Eisenchlorid grün, wird aber weder von einfach- oder basisch-essigs. Bleioxyd, noch von salpeters. Silberoxyd, Quecksilberchlorid oder Galläpfeltinctur gefällt. Mit Baryt scheint sich das Colchiceïn zu verbinden, sofern gesättigte Lösungen von Barythydrat und Colchiceïn in Holzgeist sogleich einen voluminösen Niederschlag geben, der sowohl in Holzgeist als in überschüssiger Barytlösung wieder verschwindet. An der Luft ist das Colchiceïn unveränderlich; es zeigt keine Wirkung auf Pflanzenfarben, schmilzt bei 155°, färbt sich bei etwa 200° und entwickelt mit Kali erhitzt ein alkalisch reagirendes Gas; auch mittelst Kalium läfst sich Stickstoff darin nachweisen.

Oberlin giebt für die Zusammensetzung des Colchiceïns die Zahlen :

	berechnet $C_{35}H_{22}NO_{11}$	gefunden
Kohlenstoff	62,88	62,669
Wasserstoff	6,60	6,560
Stickstoff	4,19	4,298
Sauerstoff	26,38	26,473

Durch nachstehende Versuche glaubt Oberlin die Präexistenz des Colchiceïns in den Samen der Herbstzeitlose nachgewiesen zu haben. Löst man das alkoholische Extract der Samen, nach vorheriger Entfernung des Oels und stärkmehlartiger Materie, in Alkohol, entfärbt mit Kohle, filtrirt, behandelt die Kohle wiederholt kochend mit Alkohol und destillirt die vereinigten Auszüge, so erhält man einen Syrup, dessen wässerige Lösung beim Ansäuern

Colchicin. mit sehr verdünnter Schwefelsäure einen flockigen Niederschlag giebt; in dem Filtrat entsteht nach einigen Wochen eine warzige Krystallisation von Colchiceïn. In der Mutterlauge, woraus sich das Colchiceïn abgeschieden hatte, suchte Oberlin vergeblich nach Zucker; er fand nur eine in Wasser unlösliche, aber in Alkalien, in Aether und Alkohol sehr leicht lösliche harzige Substanz, welche von Salpetersäure wie von Ammoniak mit intensiv rother Farbe aufgenommen wurde.

Nach Versuchen von Schroff (1) tödtet nach Geiger und Hesse dargestelltes Colchicin in der Gabe von 0,10 Grm. ein Kaninchen in 12 bis 18 Stunden, in stärkeren Dosen nach 7 bis 8 Stunden. ½ Grm. Colchiceïn bewirkt, wie Oberlin an einer Stelle (2) angiebt, in den Magen eingespritzt nur vorübergehende Zufälle, aber nicht den Tod; nach einer Angabe desselben an einer anderen Stelle (3) bewirkt es in derselben Weise angewendet in der Dose von 0,01 Grm. den Tod, nach 10 bis 12 Stunden in der Dose von 0,05 Grm. vollständige Paralyse der Glieder und den Tod nach wenigen Minuten.

Taxin. H. Lucas (4) giebt an, durch Behandlung von 3 Pfund der Blätter des Eibenbaumes *(Taxus baccata)* nach dem Verfahren von Stas 3 Gran eines weifslichen, nicht krystallinischen Pulvers erhalten zu haben, welches sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Säuren löst und aus letzterer Lösung durch Alkalien in weifsen voluminösen Flocken gefällt wird. Es wird durch Gerbsäure und Jodtinctur, aber nicht durch Platinchlorid gefällt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit purpurrother Farbe. Lucas nennt diese Substanz, deren Eigenthümlichkeit noch der Bestätigung bedarf, *Taxin*.

(1) Oesterr. Zeitschr. f. pract. Heilkunde, Juni 1856. — (2) Ann. ch. phys. [3] L, 114. — (3) Compt. rend. XLIII, 1202. — (4) Arch. Pharm. [2] LXXXV, 145.

Kohlens. Salze von Pflanzenbasen.

Langlois hatte bei früheren Versuchen (1) gefunden, dafs frisch gefälltes, in Wasser suspendirtes Chinin und Cinchonin beim Einleiten von kohlens. Gas sich auflösen und dafs aus dieser Lösung nur das Chinin, nicht aber das Cinchonin als kohlens. Salz beim Stehen auskrystallisire. Bei weiteren Versuchen über die Existenz kohlens. Salze von organischen Basen fand Langlois (2), dafs auch frisch gefälltes, in Wasser suspendirtes Morphin beim Einleiten von Kohlensäure sich auflöst, welche Lösung aber, bei 0° der Luft ausgesetzt, bald Krystalle von reinem Morphin absetzt. Strychnin und Brucin verhielten sich ebenso. Aus der Lösung von Veratrin in kohlensäurehaltigem Wasser schied sich beim Stehen an der Luft eine aus durchsichtigen kleinen Krystallen bestehende Haut ab, welche Krystalle Kohlensäure enthielten, die sie indessen schon beim Trocknen an der Luft verloren. Nach Langlois sind die von ihm untersuchten Pflanzenbasen im Allgemeinen in kohlensäurehaltigem Wasser löslicher, als in reinem, aber beim Entweichen der Kohlensäure scheiden sich die meisten

(1) Jahresber. f. 1853, 475. — (2) Ann. ch. phys. [3] XLVIII, 502; Ann. Ch. Pharm. C, 374; Chem. Centr. 1857, 145. — Langlois hat auch das Verhalten einiger unorganischen Basen, welche zur Kohlensäure nur geringe Verwandtschaft haben, untersucht. Er bestätigt, dafs frisch gefällte, in Wasser vertheilte Thonerde beim Einleiten von Kohlensäure sich weder löst, noch mit der Säure verbindet. Dem aus einem Thonerdesalz durch kohlens. Alkali erhaltenen Niederschlag lasse sich durch Waschen zwar alles Alkali entziehen, aber er enthalte stets noch Kohlensäure; die bei 100° die Kohlensäure verlierende Verbindung enthalte 48,80 pC. Thonerde, 7,72 Kohlensäure und 43,48 Wasser, entsprechend der Formel 3 (Al_2O_3, CO_2) + 5 (Al_2O_3, 8 HO) (vgl. H. Rose, Jahresber. f. 1854, 297). Ebenso enthalte der durch kohlens. Alkali aus einem Eisenoxydsalz gefällte Niederschlag nach völligem Auswaschen noch Kohlensäure, bei 100° getrocknet 88,47 pC. Eisenoxyd, 10,17 Wasser und 1,36 Kohlensäure, welche letztere bei 165° entweiche. Der aus einem neutralen Chromoxydsalz durch ein kohlens. Alkali erhaltene Niederschlag bestehe bei 100° getrocknet aus 67,43 pC. Chromoxyd, 10,51 Kohlensäure und 22,06 Wasser = Cr_2O_3, CO_2 + Cr_2O_3, 6 HO; er gebe die Kohlensäure ebenfalls bei 165° ab.

im freien Zustande aus und nur das Chinin und Veratrin als kohlens. Salze, von welchen indessen nur das Chininsalz sich unzersetzt trocknen läfst. Durch Zersetzung von Salzen der Pflanzenbasen mit kohlens. Alkalien erhalte man stets nur eine Ausscheidung der reinen, nicht mit Kohlensäure verbundenen Basen. — Ueber die verwandten Versuche von How vergl. Jahresber. f. 1854, 518.

Chlorcadmium-Doppelsalze.

J. Galletly (1) hat folgende Verbindungen von Chlorcadmium mit den salzs. Salzen organischer Basen näher untersucht. Ihre Existenz war schon von C. G. Williams (2) angedeutet.

Lutidinsalz = $C_{14}H_9N$, HCl + 3 CdCl. Sehr leicht lösliche federige Krystalle.

Nicotinsalz = $C_{20}H_{14}N_2$, 2 HCl + 5 CdCl. Krystallisirbar.

Toluidinsalz = 2 ($C_{14}H_9N$, HCl) + 3 CdCl + 2 HO. Leicht lösliche Schuppen.

Morphinsalze = $C_{34}H_{19}NO_6$, HCl + 7 CdCl + 4 HO und $C_{34}H_{19}NO_6$, HCl + 2 CdCl + 5 HO.

Piperinsalz = $C_{68}H_{38}N_2O_{10}$, 2 HCl + 9 CdCl + 6 HO. Strohgelbe Nadeln.

Cinchoninsalz = $C_{40}H_{24}N_2O_2$, HCl + CdCl + HO.

Strychninsalz = $C_{42}H_{22}N_2O_4$, HCl + CdCl. Wenig in Wasser löslich.

Das Narkotinsalz ist eine halbkrystallinische wenig lösliche Masse.

Alkohole und dahin Gehöriges. Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

Ueber das Geschichtliche der Untersuchungen, welche die Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen betreffen (3), sind weitere Veröffentlichungen von Frankland (4) und von Löwig (5) gemacht worden.

Cadmiumäthyl.

Die Darstellung des Cadmiumäthyls durch Einwirkung von Cadmium auf Jodäthyl war von Schüler (6) ohne Erfolg versucht worden. Nach Sonnenschein (7) wird

(1) Aus Edinb. new phil. Journ. IV, 94 in Chem. Centr. 1856, 606. — (2) Jahresber. f. 1855, 551. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1853, 483; f. 1855, 576. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCIX, 333. — (5) Ann. Ch. Pharm. CI, 376. — (6) Jahresber. f. 1853, 487. — (7) J. pr. Chem. LXVII, 169.

Cadmiumäthyl.

Cadmiumäthyl bei Einwirkung der S. 393 besprochenen Legirung von Cadmium und Natrium auf Jodäthyl gebildet; bei dem Erhitzen beider Substanzen in einer zugeschmolzenen Röhre bildete sich nach einiger Zeit eine weifse krystallinische Masse, die in Wasser unlöslich, in Jodäthyl löslich war und äufserst durchdringend unangenehm, an Moschus erinnernd roch; genauer wurde diese Verbindung, und in wie fern sie Cadmiumäthyl enthalte, nicht untersucht. — Auf dem von Schüler versuchten Wege hat Wanklyn (1) Resultate erhalten, welche die Bildung von Cadmiumäthyl darthun, obschon sich diese Verbindung nicht im reineren Zustand erhalten liefs. Als dünnes Cadmiumblech mit dem halben Gewichte Jodäthyl, welches in dem gleichen Volum Aether gelöst war, nach Frankland's Verfahren zur Darstellung des Zinkäthyls (2) in einem verschlossenen Gefäfse während 30 Stunden auf 130 bis 100° erhitzt und das Product (bei dem Oeffnen des Gefäfses entwich viel Gas) bei Abschlufs der Luft der Destillation unterworfen wurde, ging nach dem Ueberdestilliren des Aethers und unzersetzten Jodäthyls bei 180 bis 220° eine farblose Flüssigkeit über (3), die an der Luft weifse und dann braune Dämpfe ausstiefs und zuletzt sich unter Bildung eines braunen Rauchs entzündete, an Zinkäthyl erinnernd roch, und durch Wasser unter Aufbrausen und Bildung eines weifsen Niederschlags zersetzt wurde; diese Flüssigkeit enthielt 36,8 pC. Cadmium, während die reine Verbindung CdC_4H_5 65,9 pC. enthalten müfste. Bei einem wiederholten Versuch, wo das Cadmium mit Jodäthyl und Aether während 2 bis 3 Tagen auf 125° erhitzt wurde, ging bei der Rectification des über 170° Ueberdestillirten bei 95 bis 165° (ein constanter Siedepunkt zeigte sich nicht)

(1) Chem. Soc. Qu. J. IX, 193; im Ausz. J. pr. Chem. LXX, 292; Chem. Centr. 1856, 948. — (2) Jahresber. f. 1855, 577. — (3) Der Rückstand enthielt aufser dem überschüssig angewendeten Cadmium ein graues Pulver, das an siedendes Wasser Jodcadmium abgab.

eine an der Luft nur schwach rauchende und sich nicht entzündende Flüssigkeit über, während der Rückstand ausgeschiedenes metallisches Cadmium enthielt. Bei einem Versuche, wo Cadmium, Jodäthyl und Aether in einer zugeschmolzenen Glasröhre längere Zeit auf 100° erhitzt wurden, zeigte sich erst nach mehreren Stunden Einwirkung und dann schied sich ein krystallinisches Pulver aus; bei dem Oeffnen der Röhre rauchte der Inhalt derselben nicht; das krystallinische Pulver wurde bei Einwirkung der Luft heifs und brauste mit Wasser auf, unter Abscheidung eines in Säuren löslichen Niederschlags. Wanklyn glaubt, bei der Einwirkung von Cadmium auf Jodäthyl bilde sich eine Verbindung von Jodcadmium mit Cadmiumäthyl, und das letztere werde schon bei dem Abdestilliren aus dieser Verbindung zum grofsen Theil zersetzt.

Zinkäthyl.

Frankland (1) hat Untersuchungen angestellt über die Einwirkung des Zinkäthyls auf Stickoxyd. Zinkäthyl, für sich oder in Aether gelöst zu trockenem Stickoxydgas gebracht, absorbirt dieses Gas langsam aber vollständig und allmälig in grofser Menge, unter Bildung einer krystallinischen Substanz. Frankland beschleunigte die Bildung der letzteren Verbindung, indem er in einem besonders zu diesem Zwecke construirten Apparat, in welchen eine ätherische Lösung von Zinkäthyl gebracht war, trockenes Stickgas bis zu einem Druck von etwa 20 Atmosphären verdichtete, die Absorption dann durch Schütteln begünstigte, neue Mengen Stickoxydgas einpumpte, u. s. w. Die hierbei sich bildende weifse Krystallmasse ist eine Verbindung des Zinksalzes einer als *Dinitroäthylsäure* bezeichneten Säure mit Zinkäthyl = $C_4H_5ZnN_2O_4 + C_4H_5Zn$ (entstanden aus $2\ C_4H_5Zn + 2\ NO_2$). Diese Verbindung läfst sich durch

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIX, 342; im Ausz. J. pr. Chem. LXX, 70; Chem. Centr. 1856, 881; Ann. ch. phys. [3] XLIX, 103; Arch. ph. nat. XXXIII, 149; Chem. Gaz. 1856, 488; Phil. Mag. [4] XIII, 379; Instit. 1857, 226.

Zinkäthyl.

Ueberleiten von trockener Kohlensäure bei 90° vom anhängenden Aether befreien; sie schmilzt bei 100°, schäumt dabei auf und beginnt langsam Gas zu entwickeln; bei 180° färbt sie sich dunkler und zersetzt sie sich unter Bildung einer geringen Menge einer überdestillirenden stark alkalischen gelblichen Flüssigkeit und Entwickelung von Kohlensäure, ölbildendem Gas, Aethylwasserstoff, Stickstoff und Stickoxydul; sie löst sich in Aether und krystallisirt aus dieser Lösung in farblosen rhombischen Krystallen; sie zieht den Sauerstoff der Luft heftig an, so dafs etwas erheblichere Mengen sich an der Luft entzünden, und wird durch wasserfreien Alkohol und durch Wasser augenblicklich zersetzt. Bei der Einwirkung von Wasser wird Aethylwasserstoff entwickelt, und eine alkalisch reagirende, bitter schmeckende milchige Flüssigkeit entsteht, welche basisches dinitroäthyls. Zinkoxyd, $C_4H_5ZnN_2O_4 + ZnO$, enthält. (Basisches dinitroäthyls. Zinkoxyd entsteht auch, unter gleichzeitiger Bildung von Alkohol, bei Einwirkung von Wasser auf die, neutrales dinitroäthyls. Zinkoxyd und Aethyloxyd-Zinkoxyd enthaltende Masse, zu welcher die Verbindung von dinitroäthyls. Zinkoxyd und Zinkäthyl in trockener Luft wird.) Wird durch die das basische dinitroäthyls. Zinkoxyd enthaltende Flüssigkeit ein Strom von Kohlensäure geleitet, so scheidet sich kohlens. Zinkoxyd aus und das Filtrat giebt, bei 100° stark concentrirt, das neutrale dinitroäthyls. Zinkoxyd in Form einer weifsen strahlig-krystallinischen Masse, die über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung $2\ C_4H_5ZnN_2O_4 + HO$ hat. Dieses Salz schmilzt bei 100° und wird dabei allmälig wasserfrei; es löst sich leicht in Wasser und in Alkohol; rasch an der Luft auf 300° erhitzt entzündet es sich und verbrennt es mit bläulichgrüner Flamme. Die Dinitroäthylsäure kann im freien Zustande durch Zersetzung des Zinksalzes mittelst verdünnter Schwefelsäure und nachherige Destillation im leeren Raum, oder durch Zersetzung des Barytsalzes mittelst Schwefelsäure erhalten werden; sie ist sehr wenig beständig und zersetzt

Zinkäthyl. sich selbst in verdünnter Lösung bei gewöhnlicher Temperatur allmälig (1); sie röthet Lackmus, schmeckt sauer und riecht stechend. — Ihre Salze sind alle löslich in Wasser und in Alkohol, und die meisten von ihnen krystallisiren ziemlich schwierig; alle werden durch concentrirte Salpetersäure mit Heftigkeit und auch durch verdünnte unter Zerstörung der Dinitroäthylsäure zersetzt; alle schmelzen bei einer nur wenig über 100° liegenden Temperatur; die mit Kali, Natron, Kalk und Baryt gebildeten Salze verpuffen noch weit unter der Rothglühhitze explosionsartig. Durch Zersetzen des Zinksalzes mittelst Baryt oder Kalk, Ausfällen der überschüssig zugesetzten alkalischen Erde mittelst Kohlensäure und Concentriren des Filtrats wurde das Barytsalz als eine gummiartige Masse erhalten, das Kalksalz in seideartigen Nadeln, die 3 Aeq. Wasser enthalten, von welchen 2 bei 100° ausgetrieben werden. Das Silbersalz, erhalten durch Zersetzung des Barytsalzes mit schwefels. Silberoxyd, krystallisirt in leichten Blättchen und zersetzt sich selbst bei Zutritt von nur wenig Licht sehr rasch; ein wenig lösliches Doppelsalz von dinitroäthyls. und salpeters. Silberoxyd scheidet sich bei der Mischung der concentrirten Lösungen von dinitroäthyls. Zinkoxyd und salpeters. Silberoxyd in krystallinischen Körnern, $C_4H_5AgN_2O_4 + AgNO_6$, ab. Durch Zersetzung des dinitroäthyls. Baryts mittelst schwefels. Kupferoxyds wird eine purpurfarbige Lösung erhalten, die beim Verdunsten im leeren Raum eben so gefärbte dünne vierseitige Prismen von dinitroäthyls. Kupferoxyd, $2\ C_4H_5CuN_2O_4 + HO$, giebt. Das Magnesiasalz wurde durch Zersetzen des Zinksalzes mit caustischer Magnesia, Erhitzen bis zum Sieden und Concentriren des

(1) Als krystallisirter dinitroäthyls. Kalk durch allmälig zutretende concentrirte Schwefelsäure zersetzt wurde, fanden sich als flüssige und feste Zersetzungsproducte schwefels. Kalk, ätherschwefels. Kalk und schwefels. Ammoniak oder schwefels. Aethylamin; die gasförmigen Zersetzungsproducte enthielten Stickoxyd, ölbildendes Gas, Stickoxydul und Stickstoff.

Zinkäthyl.

Filtrats in körnigen Krystallen erhalten, die bei 100° schmelzen und zu einer amorphen Masse eintrocknen; letztere ist das wasserfreie Salz. Das Natronsalz, erhalten durch Zersetzung des Kalksalzes mittelst kohlens. Natrons, Eindampfen zur Trockene und Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol, bildet wasserfreie kleine Krystallschuppen. Versuche, das dinitroäthyls. Aethyloxyd darzustellen, hatten nur unvollständigen Erfolg; bei Destillation des Kalksalzes mit ätherschwefels. Kali geht Alkohol nebst einer sehr geringen Menge einer ätherartig riechenden Flüssigkeit über, die sich in Wasser löst und auf Zusatz von Chlorcalcium in öligen Tropfen abscheidet.

Zinkmethyl.

Zinkmethyl absorbirt das Stickoxydgas viel langsamer, als Zinkäthyl; es bildet sich eine Verbindung des Zinksalzes der *Dinitromethylsäure* mit Zinkmethyl, $C_2H_3ZnN_2O_4 + C_2H_3Zn$, welche sich der oben beschriebenen vom Zinkäthyl sich ableitenden Verbindung ganz ähnlich verhält und in derselben Weise bei Zersetzung durch Wasser basisches dinitromethyls. Zinkoxyd und bei Zersetzung des letzteren durch Kohlensäure neutrales dinitromethyls. Zinkoxyd giebt; letzteres bildet kleine Krystalle, bei 100° $C_2H_3ZnN_2O_4 + HO$. Das Natronsalz, aus diesem Zinksalz in ähnlicher Weise wie das dinitroäthyls. Natron dargestellt, bildet Krystalle, die bei 100° getrocknet noch 2 HO zu enthalten schienen; es ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol und brennt bei dem Erhitzen mit Heftigkeit ab.

Frankland bespricht noch, welche Constitution für die Dinitroäthylsäure und die Dinitromethylsäure anzunehmen sei. Unter Anerkennung, dafs in dieser Beziehung ein sichereres Resultat noch nicht zu erreichen ist, betrachtet er es als das Wahrscheinlichste, die wasserfrei gedachten Säuren, $C_4H_5N_2O_3$ und $C_2H_3N_2O_3$, seien als salpetrige Säure NO_3 zu betrachten, in welcher 1 O durch C_nH_{n+1} und 1 O durch NO_2 ersetzt sei.

Wolfram-methyl.

Ueber Wolframmethyl vgl. S. 373.

Tellurmethyl.

Jod-Tellurmethyl (1) krystallisirt nach Keferstein (2) monoklinometrisch, mit den Flächen ($\infty P \infty$) (vorherrschend) . $\infty P \infty$. $+ P$. $+ P 2$. $0 P$, dem Verhältnifs der Orthodiagonale zur Klinodiagonale zur Hauptaxe = 0,6252 : 1 : 1,0830, dem Winkel der beiden letzteren Axen = 79° 7′, und den Neigungen $+ P : + P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 86°44′, $+ P 2 : + P 2$ = 124°12′, $\infty P \infty : + P$ = 122°55′, $\infty P \infty : + P 2$ = 134° 23′.

Chloroform.

Heintz (3) kam bei der Untersuchung, wie sich das Chloroform zu anderen Körpern und namentlich zum Ammoniak in höherer Temperatur verhält, zu folgenden Resultaten. Natrium kann in einer zugeschmolzenen Röhre mit Chloroform bis 200° erhitzt werden, ohne darauf zersetzend einzuwirken. Ameisens. Bleioxyd wirkt auf Chloroform bei einer Temperatur, bei der es bei Abwesenheit des letzteren noch nicht zersetzt wird, nicht ein (bei 190° zersetzt sich das ameisens. Bleioxyd bei Sauerstoffabschlufs langsam zu Blei, Kohlensäure und Wasserstoff; $PbO, C_2HO_3 = 2\ CO_2 + H + Pb$). Bei Einwirkung von trockenem Ammoniakgas zersetzt sich der Dampf des Chloroforms erst bei einer der Rothglühhitze nahe liegenden Temperatur, unter Bildung von Chlorammonium und Cyanammonium; bei allzuhoch gesteigerter Temperatur setzt sich eine braune Substanz ab, wohl aus dem Cyanammonium entstandenes Paracyan. Bei längerem Erhitzen von wässerigem Ammoniak mit Chloroform bis gegen 180° bildet sich kein Cyanammonium, sondern nur ameisens. Ammoniak neben Chlorammonium. Bei längerem Erhitzen der Lösung von Ammoniak in wasserfreiem Alkohol mit Chloroform auf 180 bis 190° kann sich neben viel Cyanammonium auch etwas ameisens. Ammoniak bilden; manchmal entsteht keins von beiden, aber eine

(1) Vgl. Jahresber. f. 1855, 593 f. — (2) In der S. 19 angef. Abhandl. — (3) Pogg. Ann. XCVIII, 263; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1856, 161; Ann. Ch. Pharm. C, 369; J. pr. Chem. LXVIII, 57; Chem. Centr. 1856, 360.

gröfsere Menge einer braunen, im Wesentlichen wohl aus Paracyan bestehenden Masse (die gleichzeitige Bildung von Aethylamin ist unabhängig von der Anwesenheit des Chloroforms und nur durch die des Alkohols und Ammoniaks bedingt).

Jodoform.

Humbert (1) machte Mittheilung über die Färbung, welche die Lösung des Jodoforms in Schwefelkohlenstoff an dem Lichte durch das Freiwerden von Jod erleidet; letzteres wird durch Kupfer oder Quecksilber, nicht durch Eisen, der Lösung entzogen. Läfst man das Sonnenlicht auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Jodoform bei Gegenwart von überschüssigem Quecksilber einwirken, so bildet sich nach Humbert auch ein aus der Lösung in Schwefelkohlenstoff in feinen weifsen Nadeln krystallisirender, leicht schmelzender und rasch sich verflüchtigender Körper.

Alkohol.

Dubrunfaut (2) hat einen Aufsatz über die bei der Alkoholbildung (Weingährung) hervorgebrachte Wärme und mechanische Leistung veröffentlicht.

Nach Berthelot (3) bildet sich bei Einwirkung von Baryt auf vollkommen wasserfreien Alkohol eine Verbindung, die der schon länger bekannten des Baryts mit Holzgeist (BaO, $C_2H_4O_2$) analog ist. Entwässerter Baryt zerfällt in käuflichem s. g. absoluten Alkohol, aber die nach 1 oder 2 Tagen bei Abschlufs der atmosphärischen Feuchtigkeit abfiltrirte Flüssigkeit hält nur etwa $\frac{1}{1000}$ an Baryt gelöst. Wird zu dieser Flüssigkeit abermals entwässerter Baryt gesetzt, so zerfällt dieser in 8 bis 10 Stunden, und die gelbliche Flüssigkeit enthält nun in 10 CC. 0,77 Grm. Baryt gelöst. Diese Lösung giebt auf Zusatz von wenig

(1) J. pharm. [3] XXIX, 352; Chem. Centr. 1856, 619. — (2) Compt. rend. XLII, 945; Instit. 1856, 189; J. pr. Chem. LXIX, 448. — (3) Ann. ch. phys. [3] XLVI, 180; Ann. Ch. Pharm. XCVIII, 180; J. pr. Chem. LXVIII, 190; Chem. Centr. 1856, 337. Kuhlmann's frühere Angaben über eine krystallisirbare Verbindung des Baryts mit Alkohol vgl. Ann. Ch. Pharm. XXXIII, 104.

Alkohol.

Wasser einen reichlichen, in mehr Wasser sich wieder lösenden Niederschlag; bei dem Kochen jener Lösung scheidet sich ein körniger, bei dem Erkalten sich wieder lösender Niederschlag aus, welcher im leeren Raume getrocknet BaO, $C_4H_6O_3$ zu sein scheine.

Debus (1) hat die Oxydationsproducte des Alkohols durch Salpetersäure untersucht. — Berzelius' Angabe, bei der Zersetzung des salpetrigs. Aethyls bei der Gegenwart von Wasser, Kalkwasser oder einer Lösung von schwefels. Eisenoxydul entstehe u. a. Aepfelsäure, fand sich nicht bestätigt. Auch die saure Flüssigkeit, aus welcher nach Black's Methode der Salpeteräther abgeschieden wird, enthält keine Aepfelsäure, wohl aber eine andere eigenthümliche, als *Glyoxylsäure* bezeichnete Säure. Zur Darstellung der letzteren giefst man in eine etwa 1¼ Pfund Wasser fassende schmale und hohe Flasche 220 Grm. 80procentigen Alkohol, darunter mittelst eines fein ausgezogenen Trichters 100 Grm. Wasser und darunter 200 Grm. rothe rauchende Salpetersäure, so dafs die drei Flüssigkeiten möglichst ungemischt über einander geschichtet bleiben, und läfst das Ganze mit einer in Wasser tauchenden Gasentwickelungsröhre versehen bei 20 bis 22° 6 bis 8 Tage lang ruhig stehen, bis vollkommene Mischung und Verflüchtigung des gebildeten salpetrigs. Aethyls eingetreten ist. Die rückständige Flüssigkeit, welche Salpetersäure, Essigsäure, Ameisensäure, Aetherarten, Aldehyde, Glycolsäure und Glyoxylsäure enthält, wird in Portionen von 20 bis 30 Grm. auf dem Wasserbade zur Syrupconsistenz abgedampft; die Rückstände, welche Oxalsäure, Glycolsäure, Glyoxylsäure und weniger flüchtige Aldehyde enthalten, werden in wenig Wasser gelöst und die vereinigte Lösung mit Kreide neutralisirt; die neutrale Lösung wird mit dem gleichen Volum Alkohol

(1) Ann. Ch. Pharm. C, 1; Phil. Mag. [4] XII, 361; im Ausz. J. pr. Chem. LXX, 180; Chem. Centr. 1856, 899; Ann. ch. phys. [3] XLIX, 216.

gemischt, und der hierbei entstehende Niederschlag von Kalksalzen (die überstehende Flüssigkeit enthält neben glycols. Kalk eine aldehydartige Substanz) nach dem Auspressen wiederholt mit Wasser ausgekocht. Aus dem wässerigen Auszug krystallisirt glyoxyls. Kalk und eine weitere Menge dieses Salzes kann durch Concentriren der Mutterlauge erhalten werden. Die späteren Mutterlaugen geben ein Doppelsalz von glyoxyls. und glycols. Kalk, und die letzten Mutterlaugen enthalten glycols. Kalk. — Der glyoxyls. Kalk krystallisirt in dünnen Nadeln oder harten prismatischen Krystallen $C_4H_3CaO_8$; er kann auf 160 bis 170° ohne Gewichtsverlust erhitzt werden, wird aber bei 180° unter Entwickelung von Wasser und Kohlensäure und Bildung von oxals., glycols. und kohlens. Kalk nebst einer harzartigen Substanz zersetzt; er löst sich bei 8° in der 177fachen Menge Wasser. Die Lösung des glyoxyls. Kalks wird durch salpeters. Baryt, Kupferchlorid und salpeters. Silber nicht gefällt (das letztere wird aber in der Wärme unter Bildung eines Silberspiegels reducirt); sie giebt mit essigs. Bleioxyd einen krystallinischen, in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag. Auf Zusatz von Kalkwasser giebt sie einen weifsen Niederschlag eines basischen Salzes, das in der Kälte durch Kohlensäure zu kohlens. Kalk und glyoxyls. Kalk $C_4H_3CaO_8$ zerlegt wird, aber in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur allmälig, bei dem Sieden rasch zu oxals. und glycols. Kalk zersetzt wird ($2\,C_4H_3CaO_8 + CaO, HO = C_4Ca_2O_8 + C_4H_3CaO_6 + 4\,HO$). Das Doppelsalz von glyoxyls. und glycols. Kalk, welches in den Muterlaugen von der Darstellung des glyoxyls. Kalks enthalten ist, löst sich leicht in Wasser und seine warm gesättigte Lösung erstarrt nach dem Erkalten zu einer Gallerte, die nach einigen Tagen zu einem undeutlich krystallinischen Pulver zusammenfällt; letzteres scheint bei 120° getrocknet $2\,C_4H_3CaO_8 + C_4H_3CaO_6 + 2\,HO$ zu sein und lufttrocken noch 3 Aeq. HO mehr zu enthalten. — Die freie Glyoxylsäure wurde durch Ausfällen des Kalks aus der Lösung des Kalksalzes

Alkohol.

Alkohol. mittelst Oxalsäure und Eindampfen der Lösung im leeren Raume als ein zäher, durchsichtiger, schwach gelblich gefärbter Syrup erhalten, der sich in Wasser leicht löst; die saure Lösung zerlegt kohlens. Salze, neutralisirt starke Basen und löst Silberoxyd unter gleichzeitiger Reduction eines Theils desselben. Wässerige Glyoxylsäure läfst bei 100° mit den Wasserdämpfen unveränderte Glyoxylsäure überdestilliren; die syrupdicke Säure stöfst bei dem Erhitzen saure Dämpfe aus und verflüchtigt sich unter Zurücklassung eines geringen schwarzen Rückstandes. — Das glyoxyls. Kali ist ein weifses, sehr zerfliefsliches, schwierig krystallisirendes Salz; das Ammoniaksalz krystallisirt in harten, aus concentrisch gruppirten Nadeln bestehenden Krusten. Bei der Fällung des glyoxyls. Kalks durch essigs. Bleioxyd wird ein weifses Bleisalz, bei 100° getrocknet $C_4H_2Pb_2O_8$, niedergeschlagen; die Glyoxylsäure $C_4H_4O_8$ scheint hiernach eine zweibasische Säure zu sein.

Bezüglich der Bildung der Glyoxylsäure bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Alkohol nimmt Debus an, dafs sich zuerst Glycolsäure $C_4H_4O_6$ bilde ($C_4H_6O_2 + 2\,NO_5 = C_4H_4O_6 + 2\,HO + 2\,NO_3$, oder : $C_4H_6O_2 + 3\,NO_5 = C_4H_4O_6 + 2\,HO + 3\,NO_3$) und diese dann zu Glyoxylsäure $C_4H_4O_8$ oxydirt werde; er führt zur Unterstützung dieser Annahme an, dafs man nach dem oben beschriebenen Verfahren, wenn die Einwirkung der Salpetersäure auf den Weingeist bei 15 bis 17° statt hatte und die Flüssigkeit sogleich nach der Mischung der Schichten weiter verarbeitet wird, nur glycols. Kalk erhält, während man umgekehrt sehr wenig glycols. und viel glyoxyls. Kalk erhält, wenn man die Einwirkung bei 20 bis 22° vor sich gehen und die Flüssigkeit nach vollendeter Mischung der Schichten noch 3 bis 4 Wochen bei 15 bis 20° stehen läfst. Er widerlegt, dafs sich die glyoxyls. Salze als Doppelverbindungen von oxals. und glycols. Salzen betrachten lassen, was man nach der Zusammensetzung der ersteren vermuthen könne. Er hebt hervor, dafs die Glyoxylsäure mit der Ameisensäure poly-

mer ist. Er bespricht noch die Beziehungen, welche zwischen der Glyoxylsäure und der Glycolsäure und durch die letztere mit mehreren von der Weinsäure ableitbaren Verbindungen (1) aufgestellt werden können. — Auf weitere Untersuchungen von Debus, die sich an die hier besprochenen anschliefsen, kommen wir in dem folgenden Jahresberichte zurück.

Aetherbildung.

Wurtz (2) machte Mittheilung über die Bildung der s. g. einfachen Aetherarten bei Einwirkung der Verbindungen von Jod mit Alkoholradicalen auf trockenes Silberoxyd. Jodäthyl wirkt auf trockenes Silberoxyd sogleich ein, unter Bildung von Jodsilber und Aether; man bringt beide Substanzen in einem Glaskolben zusammen, dessen Hals man zuschmilzt und welchen man in kaltes Wasser setzt, um allzustarke Wärmeentwickelung und dadurch hervorgebrachte Explosion zu vermeiden; in der Kälte ist nach 1 bis 2 Tagen die Umsetzung vollständig. Jodmethyl wirkt gleichfalls auf das Silberoxyd energisch ein. Eine Mischung gleicher Aequivalente Jodäthyl und Jodmethyl giebt bei der Einwirkung auf Silberoxyd eine erhebliche Menge einer bei etwa 11° siedenden ätherartigen Flüssigkeit, des von Williamson (3) entdeckten Methyläthyläthers $C_6H_8O_2$. Die Verbindungen von Jod mit Alkoholradicalen von höherem Atomgewichte setzen sich mit Silberoxyd nicht in gleich einfacher Weise um. Jodamyl wirkt auf Silberoxyd noch ein, aber der entstehende Amyläther $C_{20}H_{22}O_2$ scheint sich im Moment seiner Bildung theilweise zu Amylalkohol und Amylen zu zersetzen ($C_{20}H_{22}O_2 = C_{10}H_{12}O_2 + C_{10}H_{10}$), und auch das in einigem Ueberschufs anzuwendende Silberoxyd scheint bei der Temperatur, bei welcher die Zersetzungsproducte abdestilliren, auf den Amyläther veränderend einzuwirken. Die durch Einwirkung von Jodamyl

(1) Vgl. Jahresber. f. 1854, 397. — (2) Ann. ch. phys. [3] XLVI, 222; J. pr. Chem. LXVIII, 150; Chem. Centr. 1856, 335. — (3) Jahresber. f. 1851, 511.

Aetherbildung.

auf Silberoxyd erhaltene Flüssigkeit liefs bei fractionirter Destillation zuerst eine sehr flüchtige Flüssigkeit von den Eigenschaften des Amylens übergehen, dann bei etwa 130° Amylalkohol, endlich bei 170 bis 175° Amyläther $C_{20}H_{22}O_2$; letzterer, durch wiederholte Rectification gereinigt, riecht angenehm ätherartig, und ergab das spec. Gew. 0,7994 bei 0° und die Dampfdichte 5,535 (die berechnete ist 5,458).

Reynoso (1) hat zahlreiche Versuche angestellt über die Bildung des Aethers. Diese beobachtete er bei der Einwirkung sehr verschiedener Substanzen auf Alkohol, wenn er die Einwirkung in zugeschmolzenen Röhren bei erhöhter Temperatur vor sich gehen liefs; auf diese Art wurden sämmtliche im Folgenden angeführte Versuche angestellt.

Bei *Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Alkohol* entsteht, wenn Alkohol mit überschüssiger Salzsäure auf 100° erhitzt wird, wie bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck, nur Chloräthyl; bei 7- bis 8stündigem Erhitzen von Salzsäure mit einem grofsen Ueberschusse von wasserfreiem oder wasserhaltigem Alkohol auf 240° ist aber die Einwirkung eine andere, und die erkaltete Flüssigkeit besteht aus zwei Schichten, deren obere gewöhnlichen Aether und Chloräthyl, und deren untere Wasser, Salzsäure, wenig Aether und Chloräthyl enthält. Die Menge des sich bildenden Aethers ist um so beträchtlicher, je gröfser der Ueberschufs des Alkohols im Vergleiche zu der Salzsäure ist; bei genügend langer Dauer der Einwirkung kann eine grofse Menge Alkohol durch wenig Salzsäure in Aether umgewandelt werden. Auch schon bei Temperaturen unter 240°, selbst bei 100°, geht diese Umwandlung, doch nur sehr langsam, vor sich. Reynoso vergleicht die Bildung des Aethers durch Chlorwasserstoff der durch Chlormetalle, und betrachtet es als möglich, dafs das zuerst entstehende

(1) Ann. ch. phys. [3] XLVIII, 385; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CI, 100. Mittheilung einzelner Resultate : Compt. rend. XLII, 686 u. 1070; Instit. 1856, 138 u. 210; J. pr. Chem. LXIX, 52.

Chloräthyl sich mit Alkohol unter Bildung von Aether und Chlorwasserstoff umsetze ($C_4H_5Cl + C_4H_6O_2 = C_8H_{10}O_2 + ClH$), welcher letztere eine neue Menge Chloräthyl sich bilden lasse, u. s. f.; er hält es für unwahrscheinlich, dafs die Bildung des Aethers auf der Zersetzung des zuerst entstehenden Chloräthyls durch Wasser beruhe.

Aetherbildung.

Die *Einwirkung des Brom- oder Jodwasserstoffs auf Alkohol* ist eine ganz entsprechende; auch die wässerigen Lösungen dieser Säuren geben mit überschüssigem Alkohol während 10 Stunden auf 200° erhitzt neben Brom- oder Jodäthyl erhebliche Mengen gewöhnlichen Aethers.

Bei *Einwirkung des Jod- oder Bromwasserstoffs auf Aether* entsteht Jod- oder Bromäthyl; nach 9stündigem Erhitzen von Aether mit überschüssiger wässeriger Jod- oder Bromwasserstoffsäure enthält die Röhre eine obere, aus Jod- oder Bromäthyl und etwas unzersetztem Aether bestehende Schichte, und eine untere, aus Wasser, Jod- oder Bromwasserstoffsäure und Aether bestehende Schichte.

Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Bromäthyl und Jodäthyl (1). — Nach 15stündigem Erhitzen gleicher Theile

(1) Für die Darstellung dieser Verbindungen empfiehlt Reynoso folgende Verfahren. Zur Bereitung des *Jodäthyls* wären, entsprechend der Gleichung $6\ C_4H_6O_2 + 5\ J + P = 5\ C_4H_5J + 2\ HO,\ C_4H_5O,\ PO_5 + 4\ HO$, auf 630 Th. Jod 32 Th. Phosphor und 276 Th. Alkohol anzuwenden. Besser wird etwas mehr Alkohol genommen und auch mehr Phosphor ist nöthig, da ein Theil des letzteren (namentlich wenn man bei dem Zusatz des Jods und Phosphors zum Alkohol die Temperatur sich steigern läfst) in die unwirksame rothe Modification übergeht. Reynoso nimmt auf 630 Th. Jod 290 Th. wasserfreien Alkohol (oder eine entsprechende Menge wässerigen Alkohols, der aber nicht unter 85 pC. enthalten soll) und die im Verlauf der Operation als nöthig sich herausstellende Menge Phosphor; das Jod wird portionenweise im Alkohol gelöst und jedesmal, unter Abkühlen des Gefäfses mit kaltem Wasser, abgetrockneter Phosphor bis zum Verschwinden des freien Jods zugesetzt, dann die Flüssigkeit (in welcher sich über dem rothen Phosphor eine Schichte Jodäthyl und darüber eine braune Schichte befindet) durch einen etwas Amianth enthaltenden Trichter (zur Beseitigung des amorphen

Aether-bildung.

Bromäthyl und trockenen Quecksilberoxyds war das letztere zu einem weifsen, aus Quecksilberbromür und Quecksilberbromid bestehenden Pulver geworden; die in der Röhre enthaltene Flüssigkeit bestand aus Aether, Bromäthyl und essigs. Aethyl, und hielt aufserdem eine krystallisirbare, beim Erhitzen sich schwärzende und ein Sublimat von Bromquecksilber gebende Substanz in Lösung; es war kein Gas frei geworden. — Bei 4stündigem Erhitzen von trockenem Quecksilberoxyd und Jodäthyl auf 260° findet energische Einwirkung statt; die Röhre enthält eine geschwärzte, etwas reducirtes Quecksilber zeigende Masse und eine leicht bewegliche Flüssigkeit; es wird hierbei so viel Gas frei, dafs die Röhre bei dem Oeffnen explodirt, weshalb sich nur constatiren liefs, dafs bei dieser Zersetzung ein Theil des Jods frei geworden war. Nach 6stündigem Erhitzen von trockenem Quecksilberoxyd mit Jodäthyl auf 100° war ersteres zu Jodquecksilber geworden, und es hatten sich ölbildendes Gas in geringer Menge, Aether und eine Spur essigs. Aethyl gebildet (ein Theil des Jodäthyls war noch unzersetzt). Als eine Röhre mit Jodäthyl und trockenem Quecksilberoxyd während 17 Tagen bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt blieb, zeigte sich Bildung von Jodquecksilber, und die geöffnete

Phosphors) in eine tubulirte Retorte gegossen, langsam erwärmt, bis das Ueberdestillirende gefärbt ist und auf Zusatz von Wasser Nichts mehr ausscheidet, das übergegangene Jodäthyl mit kalihaltigem Wasser gewaschen, von diesem getrennt, mittelst geschmolzenen Chlorcalciums getrocknet, abgegossen und mit eingesenktem Thermometer rectificirt. — Für die Darstellung des *Bromäthyls* genügt (da hierbei Bildung von rothem Phosphor nicht eintritt) die von der Gleichung 6 $C_4H_6O_2$ + 5 Br + P = 5 C_4H_5Br + 2 HO, C_4H_5O, PO_5 + 4 HO geforderte Menge Phosphor, 32 Th. auf 400 Th. Brom, aber der Alkohol ist in etwas gröfserer Menge anzuwenden; Reynoso nimmt 320 Th. Alkohol statt 276 Th., verfährt im Uebrigen wie bei der Darstellung des Jodäthyls und destillirt auch sofort die durch Einwirkung des Broms und Phosphors auf den Alkohol erhaltene Flüssigkeit, ohne eine vorgängige Abscheidung des Bromäthyls vorzunehmen.

Aetherbildung.

Röhre liefs viel Gas entweichen und enthielt wenig Aether und viel essigs. Aethyl (die Bildung des letzteren betrachtet Reynoso als auf secundärer Einwirkung des Quecksilberoxyds auf den Aether beruhend).

Einwirkung des Wassers auf Bromäthyl und Jodäthyl. — Bei 12stündigem Erhitzen von Bromäthyl mit dem gleichen Gewicht oder mehr Wasser auf 200° bilden sich gewöhnlicher Aether, ölbildendes Gas, Bromwasserstoff, s. g. Weinöle, und etwas Bromäthyl bleibt unzersetzt, doch nur wenig, wenn die Menge des Wassers das 3fache von dem des Bromäthyls oder mehr betrug. — Dafs das Jodäthyl durch Wasser bei 150° unter Bildung von Aether zersetzt wird, hatte bereits Frankland gefunden; Reynoso fand, dafs bei 12stündigem Erhitzen des Jodäthyls mit Wasser auf 200° sich ölbildendes Gas, Aether, Jodwasserstoffsäure und eine geringe Menge Weinöl bilden und immer etwas Jodäthyl unzersetzt bleibt, um so weniger, je gröfser die Menge des vorhandenen Wassers war.

Einwirkung von Bromäthyl und Jodäthyl auf Alkohol. — Bei 8stündigem Erhitzen einer Mischung von Bromäthyl und Alkohol auf 200° bilden sich, unter Verschwinden des Alkohols, Aether und Bromwasserstoff; kleine Mengen Bromäthyl können auf diese Weise beträchtliche Mengen Alkohol zu Aether umwandeln; etwas Bromäthyl bleibt immer unzersetzt. — Jodäthyl wirkt auf Alkohol in derselben Weise ein, doch unter denselben Umständen und bei Anwendung gleicher Gewichte langsamer als Bromäthyl. Reynoso glaubt, dafs bei der Einwirkung des Jodäthyls auf Alkohol sich stets zuerst Aether und Jodwasserstoffsäure bilden, läfst es aber unentschieden, ob die ganze Menge Jodäthyl diese Umsetzung erleide, ob die sich bildende Jodwasserstoffsäure wiederum zur Fortsetzung der Aetherbildung Jodäthyl bilde, ob endlich das unzersetzt gebliebene Jodäthyl und die entstandene Jodwasserstoffsäure zusammen oder einzeln zur Bildung von Aether beitragen. Er hat zur Vorbereitung der Entscheidung dieser Fragen

Aetherbildung. einige Versuche über die Einwirkung sehr verdünnter wässeriger Jodwasserstoffsäure auf Alkohol und von Jodäthyl auf wässerigen Alkohol angestellt und in ersterer Beziehung gefunden, dafs sehr verdünnte wässerige Jodwasserstoffsäure bei 12- bis 14stündigem Erhitzen mit Alkohol auf 200° stets Aether und zugleich etwas Jodäthyl bildet, und in letzterer, dafs bei dem Erhitzen von Jodäthyl und wässerigem Alkohol auch Aether entsteht, dem noch etwas Jodäthyl beigemischt ist; die Bildung von Aether war stets von der Anwesenheit von Jodäthyl begleitet; die Menge des letzteren war nach beendigter Einwirkung um so kleiner, je mehr Wasser, und um so gröfser, je mehr Alkohol zugesetzt war.

Einwirkung von Chlor-, Brom- und Jodmetallen auf Alkohol. Versuche, bei welchen ungefähr gleiche Gewichtsmengen (je 15 Grm.) Chlormetall und 98procentiger Alkohol in zugeschmolzenen Röhren während 7 bis 8 Stunden auf 240° erhitzt wurden, ergaben folgende Resultate. Krystallisirtes Chlormangan ätherificirt, ohne selbst zersetzt zu werden, den Alkohol vollständig; dieselbe Wirkung, doch weniger vollständig, wird durch Chlorkobalt und durch Chlorcadmium hervorgebracht. Chlornickel ätherificirt den Alkohol theilweise, aber ein Theil von ihm geht dabei in unlösliches grünlichgelbes basisches Chlorid über. Die vorstehenden Chlormetalle führen (das Chlormangan am vollständigsten) den Alkohol in Aether über, ohne dafs Schwärzung des Inhalts der Röhre eintritt oder Gas bei dem Oeffnen derselben entweicht. Krystallisirtes Eisenchlorür ätherificirt den Alkohol vollständig, ohne dafs Schwärzung eintritt, aber unter Freimachen einer geringen Menge eines Gases; die nach dem Erhitzen in der Röhre sich findende feste Masse besteht aus Eisenchlorür und einer weifsen strahlig-krystallisirten, in Wasser unlöslichen und durch kochendes Wasser zu einem schwarzen Pulver werdenden Substanz. Vollständige Umwandlung des Alkohols zu Aether wird auch durch krystallisirtes Zinnchlorür bewirkt; nach

Aetherbildung.

Beendigung des Versuchs zeigt sich in der Röhre eine obere, aus Aether bestehende Schichte über einer unteren milchigen, bei dem Oeffnen der Röhre entweicht Gas und das Zinnchlorür zeigt sich theilweise zersetzt. Quecksilberchlorid mit Alkohol auf 200 bis 240° erhitzt zersetzt sich, die Masse schwärzt sich stark, bei dem Oeffnen der Röhre entweicht viel Gas; Aetherbildung liefs sich auch hier nachweisen. Wird salzs. Morphin oder salzs. Cinchonin mit Alkohol auf 200° erhitzt, so tritt Schwärzung ein; bei dem Oeffnen der Röhre entweicht kein Gas; die Flüssigkeit enthält geringe Mengen Aether. — Reynoso betrachtet es als die wahrscheinlichste Erklärung der Wirkung der Chlormetalle, wenn man nicht katalytische Kraft als wirkend ansehen wolle, dafs aus dem Chlormetall etwas Salzsäure frei werde, welche die Aetherificirung des Alkohols bewirke, und welche sich bei dem Erkalten wieder mit dem gleichzeitig entstandenen basischen Chlorid oder Metalloxyd verbinde, falls dieses nicht bei der höheren Temperatur unlöslich in der Säure geworden sei. — Bromcadmium und Jodcadmium wirken bei 240° wie Chlorcadmium auf Alkohol ein, unter Bildung einer kleinen Menge Aether; Quecksilberbromid wirkt wie Quecksilberchlorid; über die Einwirkung des Jodquecksilbers auf Alkohol hatte Reynoso schon früher (1) Mittheilungen gemacht.

Bei Versuchen über die *Einwirkung der Schwefelsäure auf Alkohol* bei dem Erhitzen dieser beiden Substanzen in zugeschmolzenen Röhren zeigten sich die Resultate wesentlich bedingt durch die Concentration der Säure, die Temperatur, die Dauer der Einwirkung und das Mischungsverhältnifs von Säure und Alkohol. Versuche mit Schwefelsäure von verschiedener Concentration, welche von 81,6 bis 0,5 pC. wasserfreie Schwefelsäure enthielt und mit Alkohol in wechselnden Verhältnissen gemischt auf 100

(1) Jahresber. f. 1854, 559.

Aether-bildung.

bis 200° erhitzt wurde, ergaben, dafs die Temperatur um so höher zu steigern war und die Einwirkung um so länger andauern mufste, je verdünnter die Säure war. Es können sich hierbei ölbildendes Gas, Weinöle, Aetherschwefelsäure und Aether bilden, manchmal auch schweflige Säure. Bei grofsem Ueberschufs an Alkohol entstehen im Allgemeinen nur Aetherschwefelsäure und Aether; bei grofsem Ueberschufs an Schwefelsäure, starker Erhitzung oder langer Andauer der Einwirkung bei niedrigerer Temperatur entsteht nur wenig Aether. Bei hoher Temperatur tritt unter den Einwirkungsproducten das ölbildende Gas auf; bei 100 bis 120° bildet sich dieses Gas niemals, aber schweflige Säure kann bei diesen Temperaturen entstehen. Eine gröfsere Menge von Aether entsteht, bei jeder Temperatur, wenn der Alkohol in grofsem Ueberschufs im Vergleich zur Schwefelsäure vorhanden ist; bei Anwendung von Säure, deren Concentration innerhalb der oben angegebenen Grenzen verschieden war, liefs sich bei allen Temperaturen zwischen 100 und 200° Alkohol in Aether umwandeln, wenn das Mischungsverhältnifs von Säure und Alkohol passend gewählt und die Dauer der Einwirkung bei den verschiedenen Temperaturen richtig getroffen war. Nicht bei allen Temperaturen, bei welchen die Bildung von Aether statt hat, findet auch die von ölbildendem Gas statt, sondern nur bei etwas höheren; es tritt auch bei Anwendung verdünnterer Schwefelsäure auf, wenn die Temperatur hoch genug, die Einwirkung hinreichend lange andauernd und die Säure in grofsem Ueberschusse gegen den Alkohol vorhanden ist. In den meisten Versuchen über die Einwirkung der Schwefelsäure auf Alkohol bildete sich auch Aetherschwefelsäure in gröfserer oder geringerer Menge; nur bei Anwendung sehr verdünnter Sehwefelsäure liefs sich keine Aetherschwefelsäure nachweisen; wo die letztere sich bildete, schien ihre Menge in geradem Verhältnisse zu der der angewendeten Schwefelsäure zu stehen.

Aetherbildung.

Reynoso stellte noch Versuche an über die *Einwirkung schwefels. Salze auf Alkohol;* die krystallisirten Salze wurden mit dem gleichen Gewicht 98 procentigen Alkohols in Röhren eingeschmolzen und erhitzt. Die krystallisirten schwefels. Salze von Magnesia, Manganoxydul, Eisenoxydul, Zinkoxyd, Cadmiumoxyd, Kobaltoxydul und Uranoxyd (namentlich das letztere) bewirken bei 240° die Umwandlung einer kleinen Menge Alkohol in Aether, ohne sich dabei zu verändern und ohne dafs secundäre Zersetzungsproducte entstehen. Der Alkohol wird bei 240° auch ätherificirt durch schwefels. Nickeloxydul, welches aber hierbei theilweise zu basischem Salze wird, und durch schwefels. Kupferoxyd, aber unter theilweiser Reduction des letzteren zu Kupfer und Freiwerden einer beträchtlichen Menge Gas. Schwefels. Thonerde ätherificirt bei 200 bis 240° den Alkohol vollständig, ohne gleichzeitige Bildung von Gas, und wird dabei nur zum kleinen Theil zu unlöslichem basischem Salz. Bei dem Erhitzen der schwefels. Salze von Ammoniak, Kali, Natron und Kalk auf 240° ergab sich bezüglich der Aetherbildung kein bestimmtes Resultat. Schwefels. Eisenoxyd bildet mit Alkohol bei 240° Aether, zugleich aber eine grofse Menge Gas (darunter schwefelige Säure) und wird dabei zersetzt. Schwefels. Thonerde-Kali ätherificirt bei 200° den Alkohol vollständig, ohne dafs sich dabei ein Gas bildet, aber unter theilweiser Zersetzung (es hinterläfst dann bei dem Kochen mit Wasser etwas basisch-schwefels. Thonerde); bei dem Erhitzen auf 240° tritt auch Aetherbildung, aber gleichzeitiges Freiwerden von Gasen und Zersetzung einer gröfseren Menge des Doppelsalzes zu basischem Salze ein. Schwefels. Thonerde-Ammoniak ätherificirt den Alkohol bei 200 wie bei 240° vollständig ohne Bildung von Gasen, doch unter theilweiser Zersetzung zu basisch-schwefels. Thonerde. Bei dem Erhitzen von schwefels. Eisenoxyd-Kali mit Alkohol auf 240° wird der Alkohol auch vollständig zu Aether, doch unter gleichzeitigem Freiwerden einer grofsen Menge Gas und theilweisem Um-

Aetherbildung. ändern jenes Doppelsalzes zu basisch-schwefels. Eisenoxyd. Durch schwefels. Chromoxyd-Kali wird der Alkohol bei 240° und selbst schon bei 200° vollständig ätherificirt, ohne gleichzeitige Bildung von Gasen; nach dem Erhitzen auf 200° löst sich der feste Theil des Inhalts der Röhre vollständig, nach dem Erhitzen auf 240° unter Rücklassung einer kleinen Menge grünlichen Rückstands in Wasser. — Für die Wirkung der schwefels. Salze giebt Reynoso wieder, wie für die der Chlormetalle (S. 569), die Erklärung, in der Hitze werde aus ihnen etwas Schwefelsäure frei, welche Aetherschwefelsäure bilde, aus der bei Einwirkung auf den Alkohol oder Zersetzung durch die Hitze Aether und abermals freie Schwefelsäure entstehen.

Blondeau (1) hat, im Anschlufs an frühere Mittheilungen (2), Untersuchungen über das s. g. Weinöl und die bei der Darstellung des Aethers im Allgemeinen auftretenden secundären Zersetzungsproducte veröffentlicht. Wir führen folgende Angaben desselben an. Bei der Destillation einer Mischung von 2 Th. Alkohol, 3 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Wasser habe das über 160° Uebergehende 3 Schichten gebildet, eine untere von s. g. schwerem Weinöl, die aus Sulfoätherinsäure (3) bestanden habe, eine mittlere aus wässeriger Schwefelsäure bestehende, und eine obere von s. g. leichtem Weinöl, die bei fractionirter Destillation eine gleichviel Aequivalente Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltende, bei 28° siedende Flüssigkeit von 0,621 spec. Gew. und 3,9 Dampfdichte ergeben habe. Letztere, als *Aethen* bezeichnete ölartige Flüssigkeit lasse sich auch erhalten durch Behandeln von reinem Aether mit Kalium und Destilliren des Products C_4H_4KO mit verdünnter Schwefelsäure. Das Aethen verbinde sich mit Schwefelsäure, unter Bildung einer als *Aethenschwefelsäure*

(1) J. pharm. [3] XXIX, 249. 344. 424. — (2) Jahresber. f. 1855, 607. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1855, 608.

bezeichneten Säure, deren Salze die Zusammensetzung $C_4H_8S_2O_5$, RO haben. Letztere Säure bilde sich in einer Aethermischung bei dem Erhitzen derselben auf 170°, während bei dem Erhitzen auf nicht mehr als 140° Aetherschwefelsäure und bei längerem Erhitzen auf 160° Sulfoätherinsäure gebildet werde. Das bei der Destillation von ätherschwefels. Kalk übergehende Weinöl sei Butylätherschwefelsäure.

Aetherschwefelsäure.

Bei der Electrolyse einer ziemlich concentrirten wässerigen Lösung von reinem ätherschwefels. Kali treten nach Guthrie (1), wenn beide Polenden aus Platin bestehen, am positiven Polende Sauerstoff, Kohlensäure, Aldehyd und Schwefelsäure, am negativen Polende reines Wasserstoffgas und Kali auf; wird die Bildung secundärer Zersetzungsproducte am positiven Polende dadurch vermieden, dafs man dieses aus einer amalgamirten Zinkplatte bestehen läfst, so wird diese alsbald mit ätherschwefels. Zinkoxyd überzogen, während sich am negativen Polende Wasserstoff abscheidet. Bei der Electrolyse einer wässerigen Lösung von amylätherschwefels. Kali, bei Anwendung zweier Platinplatten als Polenden, wurde die Flüssigkeit am negativen Polende unter Entwickelung von reinem Wasserstoffgas alkalisch, die Flüssigkeit am positiven Polende enthielt freie Schwefelsäure und hier entwickelte sich Sauerstoff und der Geruch nach Valeriansäure war bemerkbar. Eine Lösung von amylätherphosphors. Kali gab unter gleichen Umständen am negativen Polende reinen Wasserstoff, am positiven Polende Sauerstoff und Kohlensäure, und die das letztere Polende umgebende Flüssigkeit roch nach Valeriansäure oder Buttersäure. Guthrie schliefst daraus, dafs sich keine kohlenstoffhaltige Substanz neben dem Kali am negativen Polende abscheidet, darauf, dafs das ein Alkoholradical

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIX, 64; Chem. Soc. Qu. J. IX, 131; im Ausz. J. pr. Chem. LXIX, 194.

enthaltende basische Atom und das Kali nicht als gleichwerthige Basen in dem ätherschwefels. und dem ätherphosphors. Kali enthalten sind, sondern das Kali allein als electropositiver Bestandtheil dieser Salze zu betrachten sei.

Bors. Aethyloxyd.

Nach H. Rose (1) läfst sich das bors. Aethyloxyd 3 C_4H_5O, BO_3 leichter, als durch Einwirkung von Chlorbor auf Alkohol, in der Art erhalten, dafs man ein Gemenge von ätherschwefels. Kali und einem Ueberschufs von entwässertem Borax bei 100 bis 120° destillirt; sind die zur Darstellung angewendeten Materialien nicht ganz trocken, so erhält man den Aether wasserhaltig und es scheidet sich dann aus ihm mit der Zeit Borsäure ab. Es gelang nicht, in entsprechender Weise Verbindungen des Aethyloxyds mit Kieselsäure, Kohlensäure, Phosphorsäure, Chromsäure, Molybdänsäure oder Thonerde zu erhalten.

Essigs. Aethyloxyd.

Ueber die Reinigung des Essigäthers hat C. Rump (2) Mittheilungen gemacht.

Salpetrigs. Aethyloxyd.

Nach H. Kopp (3) spricht die Betrachtung der spec. Volume (vergl. S. 23 und 425 f.) der s. g. salpetrigs. Aetherarten dafür, dafs diese Verbindungen auf den Typus Wasserstoff und nicht auf den Typus Wasser zu beziehen seien; hinsichtlich der spec. Volume steht das salpetrigs. Aethyl $\begin{matrix}C_4H_5\\NO_4\end{matrix}$ in derselben Beziehung zu dem salpeters. Aethyl $\begin{matrix}C_4H_5\\NO_4\end{matrix}O_2$, wie das Cyanäthyl $\begin{matrix}C_4H_5\\C_2N\end{matrix}$ zu dem cyans. Aethyl $\begin{matrix}C_4H_5\\C_2N\end{matrix}O_2$. Kopp erinnert daran, dafs in dem chemischen Verhalten der salpetrigs. Aetherarten und der s. g. salpetrigs. Salze überhaupt auch kein Grund vorliegt, wefshalb man sie nicht auf den Typus Wasserstoff beziehen und die salpetrigs. Salze als Haloïdsalze betrachten könnte, die das

(1) Pogg. Ann. XCVIII, 245; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1856, 202; Chem. Centr. 1856, 383. — (2) Arch. Pharm. [2] LXXXV, 282. — (3) In der S. 22 angef. Abhandl.

zusammengesetzte, dem Chlor sich ähnlich verhaltende Radical NO_4 enthalten.

Salpetrigs. Aethyloxyd.

R. Brown (1) machte Mittheilungen über die Darstellung des Spiritus nitrico-aethereus (für das nach Liebig's Verfahren bereitete salpetrigs. Aethyloxyd fand er das spec. Gew. 0,900 bei 15°,5, den Siedepunkt 16°,6 bis 17°,8). — Nach Harms (2) wird bei Einwirkung des Fünffach-Schwefelantimons auf Spiritus nitrico-aethereus sogleich Stickoxydgas reichlich entwickelt; das Schwefelantimon bleibe im Wesentlichen unverändert; Kohle zeige eine gleiche, doch schwächere Einwirkung, auch Mineralkermes. Harms vermuthet, es bilde sich hierbei neben Stickoxyd und Alkohol etwas salpeters. Aethyloxyd. Nach einer späteren Mittheilung Harms' (3) bewirken auch mehrere eingedickte Pflanzensäfte die rasche Zersetzung des Spiritus nitrico-aethereus unter Entwickelung von reinem Stickoxydgas.

Jodäthyl.

Für die Darstellung des Jodäthyls empfiehlt Soubeiran (4), in einen langhalsigen Kolben 250 Grm. 90grädigen Alkohol und 20 Grm. Phosphor zu geben, bis zum Schmelzen des letzteren zu erwärmen, in den Kolben ein unten siebförmig durchlöchertes und in die Flüssigkeit tauchendes Glasrohr einzusetzen, in dieses portionenweise Jod (im Ganzen 500 Grm.) einzutragen, die Einwirkung zuerst durch Schütteln zu befördern und später bei rascherer Lösung des Jods und stärkerer Wärmeentwickelung diese durch Eintauchen des Kolbens in kaltes Wasser zu mäfsigen, dann die in dem Kolben enthaltene sauere rauchende Flüssigkeit, aus welcher sich schon Jodäthyl abgeschieden hat, zu $^4/_5$ abzudestilliren, das Destillat mit Wasser zu waschen, den vom Waschwasser getrennten Aether mit Chlorcalcium zu trocknen und zu rectificiren; so erhalte man 500 Grm. Jodäthyl. — Ueber die Darstellung des Jodäthyls vergl. auch S. 565.

(1) Pharm. J. Trans. XV, 400. — (2) Arch. Pharm. [2] LXXXVIII, 164; Chem. Centr. 1856, 942. — (3) Arch. Pharm. [2] LXXXVIII, 300. — (4) J. pharm. [3] XXX, 5; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VI, 229.

Jodäthyl.

Nach Versuchen von Schlagdenhauffen (1) wird das Jodäthyl bei dem Erhitzen mit wässeriger oder ätherischer Lösung von Quecksilberchlorid in verschlossenen Röhren auf 100° zu Chloräthyl umgewandelt, unter gleichzeitiger Bildung von Jodquecksilber; Jodmethyl und Jodamyl verhalten sich ganz analog. — Nach einer weiteren Mittheilung desselben Chemikers (2) werden auch das Jodcapryl und das Jodcetyl bei dem Erhitzen mit ätherischer Quecksilberchloridlösung auf 160° zu Chlorcapryl und Chlorcetyl; Jodallyl C_6H_5J und s. g. Jodaldehyden (früher als Jodacetyl bezeichnet) C_4H_3J werden zu Chlorallyl C_6H_5Cl und Chloraldehyden C_4H_3Cl. Jodoform C_2HJ_3 wird mit ätherischer Quecksilberchloridlösung auf 150° erhitzt nicht zu Chloroform C_2HCl_3, sondern nur zu Chlorjodoform C_2HJCl_2. Nach mehrstündigem Erhitzen von Jodäthylen $C_4H_4J_2$ mit wässeriger Quecksilberchloridlösung auf 140° war das erstere verschwunden, unter Bildung von Jodquecksilber; die Flüssigkeit reagirte stark sauer und gab bei der Destillation Chloraldehyden C_4H_3Cl ($C_4H_4J_2 + 2\,HgCl = C_4H_3Cl + ClH + 2\,HgJ$).

Bromäthyl.

Berthelot (3) erinnerte an eine von ihm schon früher (4) gelegentlich mitgetheilte Beobachtung, dafs Bromäthyl auch durch wässeriges Kali (5) bei einmonatlichem Erhitzen auf 125° in verschlossenen Gefäfsen vollständig, und zwar unter Bildung von Aether, zersetzt wird (zugleich entsteht eine kleine Menge eines gasförmigen Körpers). Nach 200stündigem Erhitzen auf 100° war noch keine vollständige Zersetzung eingetreten.

Amylverbindungen.

Nach Schlagdenhauffen (6) bildet sich bei der Einwirkung von Chlorkalk auf Amylalkohol Chloroform. — Phosphorchlorür PCl_3 wirkt auf Amylalkohol sehr heftig

(1) J. pharm. [3] XXIX, 247. — (2) J. pharm. [3] XXX, 88. — (3) J. pharm. [3] XXIX, 334. — (4) Ann. ch. phys. [3] XLIII, 282. — (5) Ueber die Einwirkung alkoholischer Kalilösung vgl. Jahresber. f. 1854, 558. — (6) J. pharm. [3] XXX, 401; Chem. Centr. 1857, 146.

ein, weniger heftig auf essigs. oder benzoës. Amyloxyd. Bei dem Erwärmen von essigs. Amyloxyd mit (nicht überschüssigem) Phosphorchlorür in zugeschmolzenen Röhren im Oelbad bildeten sich phosphorige Säure, Chloracetyl und Chloramyl. Bei 8stündigem Erhitzen von benzoës. Amyloxyd mit (überschüssigem) Phosphorchlorür in fast siedendem Oel bildeten sich phosphorige Säure, Chlorbenzoyl, Chloramyl und etwas wasserfreie Benzoësäure. — Salpetrigs. Amyloxyd wurde durch Eisenchlorürlösung bei dem Erwärmen auf 80° unter Bräunung, Ausscheidung von Eisenoxyd und Entwickelung von Stickoxyd zersetzt; bei Einwirkung von essigs. Eisenoxydul auf salpetrigs. Amyloxyd bildete sich Ammoniak. Salpeters. Amyloxyd verhielt sich gegen diese Reductionsmittel gerade so, wie das salpetrigs. Amyloxyd.

Amylätherschwefelsäure.

Pasteur (1) hat weiter ausgeführt, dafs die Salze der optisch-wirksamen Amylätherschwefelsäure und die der optisch-unwirksamen Amylätherschwefelsäure (2) vollkommen isomorph sind und die ersteren niemals solche hemiëdrische Flächen zeigen, wie sie sonst für optisch-wirksame Substanzen characteristisch sind. Nur die Verbindungen der Amylätherschwefelsäuren mit optisch-wirksamen Basen, z. B. mit Cinchonin, zeigen solche hemiëdrische Flächen, aber ganz dieselben, mögen sie die optisch-wirksame oder die optisch-unwirksame Amylätherschwefelsäure in sich enthalten, was beweist, dafs das Auftreten der hemiëdrischen Flächen hier lediglich durch die Basis bedingt ist.

Amylätherphosphorsäure.

Guthrie (3) hat Untersuchungen über die Amylätherphosphorsäure ausgeführt. Zur Darstellung derselben schüt-

(1) Compt. rend. XLII, 1259; Instit. 1856, 248; J. pr. Chem. LXX, 349. Pasteur theilt auch mit, dafs, früheren Beobachtungen (vgl. Jahresber. f. 1854, 16 u. 474) entgegen, er den Amylamin-Alaun niemals in Regulär-Octaëdern erhalten habe. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1855, 614 f. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCIX, 57; Chem. Soc. Qu. J. IX, 134; im Ausz. J. pr. Chem. LXIX, 195; Chem. Centr. 1856, 731; Ann. ch. phys. [3] XLIX, 102.

Amylätherphosphorsäure. telt er gleiche Gewichtstheile Amyloxydhydrat und syrupartiges Phosphorsäurehydrat bis zu vollständiger Mischung, läſst die schwach röthliche Mischung etwa 24 Stunden lang bei 60 bis 80° stehen, schüttelt die nun intensiv weinrothe Flüssigkeit wiederholt mit warmem Wasser, welches das unverändert gebliebene Fuselöl ungelöst läſst, versetzt die vereinigten wässerigen Lösungen mit einem schwachen Ueberschuſs von kohlens. Kali, dampft im Wasserbade fast bis zur Trockene ein, zieht aus dem Rückstand das amylätherphosphors. Kali (nebst etwas phosphors. Kali) mittelst warmen Alkohols aus, wiederholt das Abdampfen der Lösung und das Ausziehen des Rückstandes mehrmals, unter Anwendung von stärkerem und zuletzt von wasserfreiem Alkohol, bis das amylätherphosphors. Kali rein ist (eine Probe desselben in Wasser gelöst durch salpeters. Silberoxyd rein weiſs gefällt wird). Dieses Salz wird in dieser Weise als eine gelbe gallertartige Masse erhalten, die durch wiederholtes Lösen in Wasser und Eindampfen bei 100° zu einer zähen honigfarbenen, kleine Krystalle enthaltenden Masse wird; es ist geruchlos, zerflieſst an der Luft, löst sich auch in Alkohol, nicht in Aether; möglichst trocken für sich oder mit Kalihydrat erhitzt entwickelt es Amyloxydhydrat. Die meisten amylätherphosphors. Salze sind in Wasser unlöslich oder schwerlöslich, und lassen sich aus dem Kalisalz durch Zersetzung nach doppelter Wahlverwandtschaft erhalten; sie können ohne Zersetzung mit Wasser gekocht werden. Das Bleisalz bildet einen weiſsen pulverförmigen Niederschlag, bei 100° getrocknet 2 PbO, $C_{10}H_{11}O$, PO_5; das Silbersalz einen eben solchen, am Lichte sich grau färbenden Niederschlag von entsprechender Zusammensetzung, der in heiſsem Wasser etwas löslich ist, aber sich aus dieser Lösung nicht krystallinisch abscheidet (längere Zeit mit Wasser gekocht zersetzt es sich unter Ausscheidung von Silber); das Kupfersalz wird als weiſser, allmälig bläulich werdender amorpher Niederschlag erhalten; das Barytsalz scheidet sich nach Zusatz von Chlorbaryum

zu der Lösung des Kalisalzes (langsam in der Kälte, rascher bei mäfsigem Erwärmen) in seideglänzenden weifsen Schuppen aus. Die freie Amylätherphosphorsäure wurde aus dem Kupfersalz mittelst Schwefelwasserstoffs abgeschieden und liefs sich bei 100° ohne Zersetzung zu Syrupconsistenz eindampfen; bei längerem Erhitzen derselben auf 100° schieden sich in ihr kleine Krystallnadeln aus; sie schmeckt und reagirt stark sauer und zerfliefst an der Luft.

Caprylalkohol.

Die Erklärung, welche Bouis (1) dafür gegeben hat, dafs aus der Ricinölsäure $C_{36}H_{34}O_6$ bei dem Erhitzen mit Kalihydrat bald Caprylalkohol $C_{16}H_{18}O_2$, bald Caprylaldehyd $C_{16}H_{16}O_2$ entsteht, wird von Malaguti (2) als keineswegs sicher stehend betrachtet. Letzterer erhielt manchmal bei dem Erhitzen von ricinöls. Kali mit überschüssigem Kali nur oder fast nur Caprylaldehyd, während der Rückstand doch Fettsäure enthielt; er macht darauf aufmerksam, dafs die Ricinölsäure unter dem oxydirenden Einflufs der Alkalien bald Caprylalkohol, bald Caprylaldehyd neben Fettsäure geben könne ($C_{36}H_{34}O_6 + 2\,O + 2\,HO = C_{16}H_{18}O_2 + C_{20}H_{18}O_8$; $C_{36}H_{34}O_6 + 4\,O = C_{16}H_{16}O_2 + C_{20}H_{18}O_8$), und dafs die Einwirkung der Alkalien auf jene Säure neuer Untersuchungen bedürfe.

Cetylverbindungen.

H. Köhler (3) hat einige Cetylverbindungen dargestellt. *Cetylätherschwefels. Kali*, das schon Dumas und Peligot bereitet hatten, erhielt er am reichlichsten durch Schmelzen von Aethal (4) mit concentrirter Schwefelsäure im Wasserbad und längeres Erhalten der Masse bei dieser Temperatur, lösen derselben in kochendem Alkohol, Zusatz von concentrirter alkoholischer Kalilösung in der Hitze, Trennen der alsbald und bei dem Erkalten sich abscheiden-

(1) Jahresber. f. 1855, 512. — (2) Cimento IV, 401; Instit. 1857, 56. — (3) Zeitschr. f. d. ges. Naturwissensch. VII, 352. — (4) Der in Alkohol schwerer lösliche Theil des Wallraths wurde angewendet, hauptsächlich Aethal mit etwas Stethal enthaltend (vgl. Jahresber. f. 1852, 506; f. 1854, 460).

Cetylverbindungen.

den hellgelben breiigen Masse (1) von der Flüssigkeit, Concentriren der letzteren, Befreien des sich ausscheidenden cetylätherschwefels. Kali's von Aethal durch Ausziehen mittelst Aether, und wiederholtes Umkrystallisiren des ungelöst Bleibenden aus kochendem Alkohol. Das cetylätherschwefels. Kali bildet perlmutterglänzende weiche Blättchen, die aus mikroscopischen verfilzten Nadeln bestehen; es löst sich in heifsem Alkohol ziemlich leicht, weniger in siedendem Wasser, nicht in Aether; es ist nicht schmelzbar. — Als gleiche Aequivalente cetylätherschwefels. Kali und Cyankalium gut gemischt 6 bis 8 Stunden lang auf 140° erhitzt wurden, trat Schmelzen und Ammoniakentwickelung ein; siedender Aether entzog dann der Masse *Cyancetyl* (aufserdem eine gelbbraune, unter 40° schmelzende Substanz, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und in Aether leicht löslich war, von kochender Kalilauge nicht angegriffen wurde). Das Cyancetyl, durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt, war weifs, fettig anzufühlen, geruch- und geschmacklos, bei 53° schmelzend und körnig-krystallinisch erstarrend, in kaltem und heifsem Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol fast unlöslich, in kochendem Alkohol und Aether nach jedem Verhältnisse löslich. In etwas heifsem Alkohol gelöst wurde es durch Kalilauge bei 100° unter Ammoniakentwickelung verseift; die aus der wachsartigen Kaliseife, nach dem Auskochen derselben mit Wasser, abgeschiedene Säure bildete eine fettig anzufühlende, geruch- und geschmacklose, bei 54,3 bis 55° schmelzende und körnig-krystallinisch erstarrende Masse, die in Wasser unlöslich, in kochendem Alkohol und Aether leicht löslich war, und mit Kali und Ammoniak in Wasser leicht lösliche Verbindungen bildete. Köhler vermuthet

(1) Diese enthält neben schwefels. Kali und Aethal auch cetylätherschwefels. Kali, welches sich nach dem Trocknen und Pulverisiren der Masse mit dem Aethal durch kochenden Alkohol ausziehen und dann wie oben angegeben reinigen läfst.

(Analysen konnten, da nur wenig an reinen Producten erhalten wurde, weder mit dem Cyancetyl noch der letzterwähnten Säure ausgeführt werden), dafs das Cyancetyl $C_{32}H_{33}$, C_2N bei der Verseifung mit Kali die Säure $C_{34}H_{34}O_4$ bilde, eine Säure von der Zusammensetzung also, wie sie früher der s. g. Margarinsäure beigelegt wurde, für welche letztere, wie sie aus natürlich vorkommenden Fetten dargestellt wurde, Heintz (1) gezeigt hat, dafs sie ein Gemenge von Stearinsäure $C_{36}H_{36}O_4$ und Palmitinsäure $C_{32}H_{32}O_4$ ist.

Benzylverbindungen.

Einer ausführlicheren Mittheilung Cannizzaro's (2) über einige Benzylverbindungen entnehmen wir zur Vervollständigung der in frühere Berichte (3) aufgenommenen Angaben Folgendes. — Der *Aethylbenzyläther* $C_{18}H_{12}O_2 = (C_4H_5)(C_{14}H_7)O_2$ wird erhalten durch Kochen von Chlorbenzyl mit alkoholischer Kalilösung in einem Apparate, wo das Verdampfende stets wieder condensirt zurückfliefst, Eindampfen der vom ausgeschiedenen Chlorkalium getrennten und mit etwas Wasser versetzten Flüssigkeit bis diese sich in zwei Schichten trennt, deren untere eine concentrirte Kalilösung und die obere der Aethylbenzyläther ist, Destilliren, Trocknen des bei 185° Uebergehenden mittelst Chlorcalciums und Rectificiren. Der Aethylbenzyläther ist eine farblose, leicht bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit, specifisch leichter als Wasser und darin unlöslich; er siedet ohne Zersetzung bei 185°. — Durch Erhitzen von Chlorbenzyl mit alkoholischer Ammoniakflüssigkeit in einem zugeschmolzenen Rohre bei 100°, Einleiten von Ammoniakgas in die erkaltete Flüssigkeit, Ausziehen des sich bildenden Niederschlags mit Aether und Verdunstenlassen der ätherischen Lösung erhält man das *Tribenzylamin* $C_{42}H_{21}N = (C_{14}H_7)_3N$ in glänzenden Blättchen; dasselbe ist wenig

(1) Jahresber. f. 1852, 518. — (2) Cimento III, 397. — (3) Jahresber. f. 1853, 510; f. 1854, 584; f. 1855, 621.

löslich in Wasser und kaltem Alkohol, löslicher in siedendem Alkohol und noch mehr in Aether; seine Lösung reagirt alkalisch; es schmilzt bei 91°,3 zu einer farblosen Flüssigkeit und wird über 360° theilweise verflüchtigt, theilweise zersetzt. Es bildet mit Salzsäure ein in kaltem Wasser nur wenig lösliches, aus der Lösung in siedendem Wasser in Nadeln krystallisirendes Salz, das mit Platinchlorid ein in orangefarbenen Nadeln sich ausscheidendes Doppelsalz $C_{42}H_{21}N$, HCl + $PtCl_2$ bildet.

Allyl- oder Propylenyl-Verbindungen.

Im vorhergehenden Jahresberichte, S. 616 ff. wurde besprochen, wie für das als Allyl oder Propylenyl bezeichnete Radical C_6H_5 die Analogie mit den s. g. Alkoholradicalen erkannt und bestätigt gefunden wurde. Die Erkenntnifs dieser Analogie ist noch erweitert worden durch neuere Untersuchungen von Cahours u. Hofmann und von Bertholet u. Luca; viele den Aethylverbindungen entsprechende Allylverbindungen (1) sind genauer untersucht und der dem Aethylalkohol correspondirende Allylalkohol selbst ist dargestellt worden.

Cahours u. A. W. Hofmann (2) erhielten nach dem schon früher (3) angewendeten Verfahren, durch Einwirkung von Jodallyl auf die Silbersalze verschiedener Säuren, die Allylätherarten der letzteren, unter diesen das oxals. Allyl. Jodallyl wirkt auf oxals. Silber heftig ein; die Zersetzung ist nach mehrstündiger Digestion der wasserfreien Substanzen bei 100°, welche man am besten in Gegenwart von wasserfreiem Aether vor sich gehen läfst, vollendet, und die von dem Jodsilber getrennte Flüssigkeit giebt bei der Destillation, nachdem der Aether übergegangen ist,

(1) Wir gebrauchen jetzt zur Bezeichnung des einbasischen Radicals C_6H_5 die älteste dafür vorgeschlagene Benennung Allyl. — (2) Compt. rend. XLII, 217; Instit. 1856, 71; Phil. Mag. [4] XII, 309; Chem. Gaz. 1856, 156; Ann. Ch. Pharm. C, 356; Berl. Acad. Ber. 1856, 79; J. pr. Chem. LXVIII, 171; Chem. Centr. 1856, 195; Cimento III, 49. Ausführlich Ann. Ch. Pharm. CII, 285. — (3) Jahresber. f. 1855, 617 ff.

Allyl- oder Propylenyl-Verbindungen.

das oxals. Allyl 2 C_6H_5O, C_4O_6 als eine bei 206 bis 207° siedende farblose ölige Flüssigkeit. Wird in diese Flüssigkeit trockenes Ammoniakgas geleitet, so erstarrt sie zu einer festen Masse von Oxamid, die mit *Allylalkohol* (1) $C_6H_6O_2$ getränkt ist ($2\,C_6H_5O, C_4O_6 + 2\,NH_3 = C_4H_4N_2O_4 + 2\,C_6H_6O_2$); letzterer wird durch Abdestilliren in einem Chlorcalciumbade und Rectificiren über schwefels. Kupfer rein erhalten. Er bildet eine farblose Flüssigkeit, riecht eigenthümlich stechend, doch nicht unangenehm, schmeckt geistig und brennend, ist mit Wasser, Alkohol und Aether nach allen Verhältnissen mischbar, brennt leicht mit stärker leuchtender Flamme als der Weingeist; er siedet bei 103° (2). Er wird durch Kalium oder Natrium namentlich bei dem Erwärmen lebhaft angegriffen und unter Wasserstoffentwickelung zu einer gallertartigen Masse, ohne Zweifel $C_6H_5KO_2$, die bei Einwirkung von Jodallyl unter Erhitzung und Ausscheidung von Jodkalium den *Allyläther* $C_{12}H_{10}O_2$ als eine farblose, in Wasser unlösliche und spec. leichtere, bei 82° siedende Flüssigkeit giebt; der Allyläther entsteht auch bei Einwirkung des Jodallyls auf Quecksilber- oder Silberoxyd (vergl. auch S. 589). Durch Behandlung der Verbindung $C_6H_5KO_2$ mit Jodäthyl, oder der aus dem gewöhnlichen Alkohol sich ableitenden Verbindung $C_4H_5KO_2$ mit Jodallyl, erhält man den *Aethylallyläther* als eine bei 64° siedende, aromatisch riechende farblose Flüssigkeit (vergl. S. 590); andere s. g. gemischte Aetherarten, welche Allyl enthalten, lassen sich in entsprechender Weise darstellen. — Durch Destillation des Allylalkohols mit Chlor-, Brom- oder Jodphosphor läfst sich Chlor-, Brom- oder Jodallyl leicht erhalten; die ersteren sind mit den aus

(1) Cahours u. Hofmann hatten diesen zuerst als *Acrylalkohol* bezeichnet. — (2) Bei einer späteren Darstellung von Allylalkohol erhielt Hofmann eine die andern Eigenschaften desselben zeigende, aber bei 90 bis 100° überdestillirende Flüssigkeit; er läfst es dahin gestellt, ob hier eine Spaltung oder Umsetzung des Allylalkohols eingetreten sei. Der Allylalkohol ist dem Aceton und dem Propylaldehyd isomer.

Allyl- oder Propylenyl-Verbindungen.

Propylen dargestellten Verbindungen C_6H_5Cl und C_6H_5Br (1), das letztere mit der durch Einwirkung von Jodphosphor auf Glycerin erhaltenen Verbindung C_6H_5J (2) identisch. Bei gelindem Erwärmen des Allylalkohols mit wasserfreier Phosphorsäure entwickelt sich ein farbloses, mit hellleuchtender Flamme brennendes Gas, wohl C_6H_4. Durch Einwirkung oxydirender Agentien, von Schwefelsäure und chroms. Kali oder von Platinschwarz, wird der Allylalkohol sehr leicht zu Acroleïn und Acrylsäure umgewandelt. Bei Behandlung mit Kalilösung und Schwefelkohlenstoff giebt er einen in gelben Nadeln krystallisirenden, dem xanthons. Kali ähnlichen und wohl auch entsprechend zusammengesetzten Körper. — Bei tropfenweisem Zusatz von Jodallyl zu einer concentrirten alkoholischen Lösung von Einfach-Schwefelkalium tritt heftige Einwirkung, Erhitzung und Ausscheidung von Jodkalium ein, und wird dann ein kleiner Ueberschufs von Schwefelkalium zugesetzt und die Flüssigkeit mit Wasser vermischt, so scheidet sich *Schwefelallyl* als ein leichtes durchsichtiges gelbliches Oel ab, welches nach der Rectification farblos ist, bei 140° siedet, und die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}S_2$, den Geruch und alle Eigenschaften des natürlichen Knoblauchöls hat. Bei Einwirkung des Jodallyls auf eine Lösung von Schwefelkalium-Schwefelwasserstoff entsteht eine flüchtige, bei 90° siedende Flüssigkeit von ähnlichem, doch mehr ätherischem Geruch, *Allylmercaptan* $C_6H_6S_2$; dieses wirkt auf Quecksilberoxyd energisch ein, unter Bildung einer in siedendem Alkohol löslichen und bei dem Erkalten der Lösung in perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirenden Verbindung. Concentrirte Salpetersäure wirkt auf das Allylmercaptan heftig ein, unter Entwickelung von Stickoxydgas und Röthung der Flüssigkeit; es entsteht hierbei eine der Sulfäthylsäure analoge Säure, deren Barytsalz in weifsen Nadeln krystallisirt. — Wird dem Allylalkohol etwa ein gleiches Volum

(1) Jahresber. f. 1850, 495 f. — (2) Jahresber. f. 1854, 452.

Allyl- oder Propylenyl-Verbindungen.

concentrirter Schwefelsäure tropfenweise zugesetzt, so geht die Mischung unter Wärmeentwickelung aber ohne Schwärzung vor sich, und die Flüssigkeit giebt nach dem Verdünnen mit Wasser, Sättigen mit kohlens. Baryt und Filtriren weifse glänzende Krystalle von *allylätherschwefels.* Baryt C_6H_5O, BaO, S_2O_6.

Oxals. Allyl $C_{16}H_{10}O_8 = 2\,C_6H_5O, C_4O_6$, in der S. 582 angegebenen Weise dargestellt, ist eine farblose ölige Flüssigkeit, kocht bei 754^{mm} Barometerstand zwischen 206 und 207°, hat bei 15°,5 das spec. Gew. 1,055, riecht dem oxals. Aethyl ähnlich, doch dabei auch schwach an Senf erinnernd (1). Es wird durch Wasser langsam, durch Kali sogleich zerlegt; mit Ammoniak bildet es sofort Oxamid und Allylalkohol (vergl. S. 583). Bei tropfenweisem Zusatz einer alkoholischen Lösung von Ammoniak zu dem oxals. Allyl bildet sich eine dem Oxamethan entsprechende, als *Allyloxamethan (oxamins. Allyl)* bezeichnete, bei dem freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung sich in schönen Krystallen ausscheidende Verbindung $C_{10}H_7NO_6 = C_6H_5O, C_4H_2NO_5$. Bei gelindem Erwärmen des oxals. Allyls mit Natrium entwickelt sich Kohlenoxyd und bei der Destillation geht dann *kohlens. Allyl* als ein farbloses, aromatisch riechendes, auf Wasser schwimmendes Oel über. — Das *essigs. Allyl* $C_{10}H_8O_4 = C_6H_5O, C_4H_3O_3$ (2) wurde erhalten durch Einwirkung von Jodallyl auf essigs. Silber und wiederholte Rectification des flüchtigen Products über essigs. Silber als eine farblose, stechend aromatisch riechende Flüssigkeit, welche spec. leichter ist als Wasser, zwischen 97 und 100° siedet und bei dem Kochen mit Kali essigs. Kali und Allylalkohol giebt. — Das *butters. Allyl*, $C_{14}H_{12}O_4$ (vergl. S. 589) bildet sich bei Einwirkung von Jodallyl auf butters. Silber unter starker Wärmeentwicke-

(1) Auch die folgenden Allylätherarten riechen ähnlich wie die entsprechenden Aethylätherarten, und zugleich etwas stechend senfartig. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1855, 618.

Allyl- oder Propylenyl-Verbindungen.

lung, und wird durch Destillation der Masse als bernsteingelbe, nach der Rectification farblose ölige Flüssigkeit erhalten, die leichter ist als Wasser, bei etwa 140° siedet, und mit Kali erwärmt butters. Kali und Allylalkohol giebt. — Das *valerians. Allyl* $C_{16}H_{14}O_4$, ebenso dargestellt durch Einwirkung von Jodallyl auf valerians. Silber, Destilliren des ätherartigen Products über valerians. Silber, Waschen mit alkalischem Wasser und Digeriren mit Chlorcalcium, bildet eine farblose, bei 162° siedende Flüssigkeit. — Das *benzoës. Allyl* $C_{20}H_{10}O_4$ (1) läfst sich erhalten durch Einwirkung von Jodallyl auf benzoës. Silber oder von Chlorbenzoyl auf Allylalkohol; es ist eine bernsteingelbe Flüssigkeit, schwerer als Wasser und darin unlöslich, löslich in Alkohol, Holzgeist und Aether, siedet bei 228°, wird durch Kalilösung bei dem Sieden zu benzoës. Kali und Allylalkohol zersetzt. — Jodallyl wirkt auf cyans. Silber schon bei gewöhnlicher Temperatur heftig ein, unter solcher Wärmeentwickelung, dafs das entstehende *cyans. Allyl* $C_8H_5NO_2$ fast vollständig überdestillirt. Dieses ist eine farblose, bei 82° siedende Flüssigkeit von stechendem und zu Thränen reizendem Geruch; die Dampfdichte wurde = 3,045 gefunden, sie berechnet sich für eine Condensation auf 4 Volume = 2,87. Das cyans. Allyl löst sich unter Wärmeentwickelung leicht in Ammoniak und aus der Lösung krystallisirt *Allylharnstoff* $C_8H_8N_2O_2$; letztere Verbindung krystallisirt aus Wasser sowohl als aus Alkohol mit grofser Leichtigkeit; sie ist Thiosinamin (2), dessen

(1) Vgl. Jahresber. f. 1855, 619 und diesen Jahresber. S. 589. — (2) Die Krystalle des *Thiosinamins* beschreibt Keferstein (in der S. 19 angef. Abhandl.), abweichend von Schabus (Jahresber. f. 1854, 599 f.) und von Berthelot u. Luca (Jahresber. f. 1855, 656), als rhombisch, mit den Flächen $P . \infty P . \infty \breve{P} \frac{1}{2} . \infty \breve{P} 5$; er bestimmte für sie das Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 0,4910 : 1 : 0,4959, und die Neigungen P : P im brachydiagonalen Hauptschnitt = 141°4′, im makrodiagonalen = 96°10′, im basischen = 95°12′, $\infty P : \infty P$ im brachydiagonalen Hauptschnitt = 127°40′.

Allyl- oder Propylenyl-Verbindungen.

Schwefel durch eine äquivalente Menge Sauerstoff vertreten ist. Läfst man Aethylamin an der Stelle des Ammoniaks auf cyans. Aethyl einwirken, so bildet sich *Aethylallylharnstoff* $C_{12}H_{12}N_2O_2$; bei Einwirkung von Methylamin, Amylamin oder Anilin bilden sich entsprechende zusammengesetzte Harnstoffe. Wird das cyans. Allyl mit Wasser erwärmt, so wird es allmälig butterartig und erstarrt endlich vollkommen zu *Diallylharnstoff* $C_{14}H_{12}N_2O_2$, welche Verbindung mit dem bei Einwirkung von Bleioxydhydrat auf Senföl sich bildenden *Sinapolin* identisch ist ($2\,C_8H_5NO_2 + 2\,HO = 2\,CO_2 + C_{14}H_{12}N_2O_2$).

Der Diallylharnstoff bildet sich auch in beträchtlicher Menge als erstes Einwirkungsproduct von wässerigem Kali auf cyans. Allyl; bei weiterem Erhitzen zersetzt er sich wieder und zuletzt bleibt kohlens. Kali während ein stark alkalisches Destillat übergeht. Wird dieses in etwas Salzsäure aufgefangen und die Lösung abgedampft, so erhält man ein Gemenge von salzs. Salzen, aus welchem Kali verschiedene Basen abscheidet, in Wasser lösliche und unlösliche ölartige, deren Siedepunkt bis über 180° steigt; bei der Destillation der freien Basen scheinen diese sich zu verändern, so dafs sie nicht durch fractionirte Rectification zu trennen waren. Unter diesen Basen befindet sich das *Allylamin* $C_6H_7N = (C_6H_5)H_2N$, welches sich aus dem cyans. Allyl in entsprechender Weise, doch nicht ausschliefslich, bildet, wie das Aethylamin aus dem cyans. Aethyl (1). Wird die salzs. Lösung der durch Zersetzung des cyans. Aethyls mittelst Kali erhaltenen Basen mit Platinchlorid versetzt, so entsteht meistens ein blafsgelber Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung und das Filtrat giebt bei dem Abdampfen tief-orangerothe Krystallnadeln des Doppelsalzes von salzs. Allylamin und Platinchlorid, $C_6H_7N, HCl + PtCl_2$. Das Allylamin bildet sich auch

(1) Vgl. Jahresber. f. 1849, 393.

Allyl- oder Propylenyl-Verbindungen.

bei der Einwirkung von Jodallyl auf Ammoniak; wird das Einwirkungsproduct mit Kali destillirt, so entwickelt sich Ammoniak und später geht eine alkalische, Oeltröpfchen enthaltende Flüssigkeit über, deren Lösung in Salzsäure mit Platinchlorid das eben besprochene Doppelsalz giebt. Jodwasserstoffs. *Diallylamin* scheint unter den bei dem Digeriren von unreinem Allylamin mit Jodallyl sich bildenden Salzen enthalten zu sein; *Triallylamin* $C_{18}H_{15}N = (C_6H_5)_3N$ geht als basisches Oel bei dem Erhitzen des Tetrallylammoniumoxyds über (die Lösung dieses Oels in Salzsäure gab mit Platinchlorid ein blafsgelbes Doppelsalz $C_{18}H_{15}N, HCl + PtCl_2$). Das *Tetrallylammonium* bildet sich als Hauptproduct bei Einwirkung des Ammoniaks auf das Jodallyl; schon bei gewöhnlicher Temperatur wirkt wässeriges Ammoniak auf Jodallyl ein, nach mehrtägiger Berührung ist viel von dem letzteren gelöst und das Rückständige oft krystallinisch erstarrt; aus der wässerigen Lösung scheidet sich auf Zusatz von concentrirter Kalilauge Jod-Tetrallylammonium $C_{24}H_{20}NJ = (C_6H_5)_4NJ$ als ölige Schichte ab, welche alsbald krystallinisch erstarrt. Diese Verbindung läfst sich rein erhalten, indem man sie der Luft aussetzt bis das anhängende Kali zu kohlens. Kali geworden ist, und dann aus wasserfreiem Alkohol umkrystallisirt. Wässeriges Tetrallylammoniumoxyd wird durch Behandeln der Jodverbindung mit Silberoxyd als eine stark alkalische Flüssigkeit erhalten; letztere giebt mit Salzsäure gesättigt und mit Platinchlorid versetzt das blafsgelbe Platindoppelsalz $C_{24}H_{20}NCl + PtCl_2$. — Eine krystallinische Verbindung, welche wohl $C_{24}H_{20}AsJ$ ist (Jod-Tetrallylammonium, worin der Stickstoff durch Arsen vertreten ist), entsteht, neben anderen flüssigen übelriechenden Producten, bei Einwirkung von Jodallyl auf Arsenkalium.

Cahours und Hofmann besprechen noch in allgemeinerer Weise, wie für die Kohlenwasserstoffe C_nH_n zwei Arten zugehöriger Alkohole, $C_nH_{n+2}O_2$ und $C_nH_nO_2$ (der Allylalkohol z. B.), zu existiren scheinen, denen wiederum

Allyl- oder Propylenyl-Verbindungen.

zwei Reihen von Säuren, $C_nH_nO_4$ und $C_nH_{n-2}O_4$, correspondiren, und dafs zwei andere parallele Reihen von Alkoholen, $C_nH_{n-6}O_2$ (Benzylalkohol) und $C_nH_{n-8}O_2$ (Styrylalkohol), und zwei Reihen entsprechender Säuren, $C_nH_{n-8}O_4$ (Benzoësäure) und $C_nH_{n-10}O_4$ (Zimmtsäure z. B.), existiren, wo freilich bis jetzt für die meisten dieser Reihen nur wenige oder selbst nur ganz vereinzelte Glieder bekannt sind.

Auch Berthelot und Luca (1) bereiteten mehrere Allylätherarten, indem sie Jodallyl auf Silbersalze einwirken liefsen und die hierbei entstehende Aetherart, wenn sie flüchtig war, im Oelbade abdestillirten und durch Behandeln mit etwas Silberoxyd, Trocknen mit Chlorcalcium und Rectificiren reinigten, oder im anderen Falle die nicht flüchtige Aetherart mittelst Aether auszogen, mittelst Silberoxyd und Kali reinigten, wiederum in Aether lösten u. s. f.; sie bemerken, dafs die Reindarstellung der Allylätherarten schwierig ist, da bei ihrer Bildung stets auch Propylen und verschiedene fixe und flüchtige secundäre Zersetzungsproducte entstehen. In der angegebenen Weise wurden erhalten : *butters. Allyl* $C_{14}H_{12}O_4$ (vgl. S. 585) als eine dem butters. Aethyl ähnlich riechende, in Aether lösliche, bei etwa 145° siedende Flüssigkeit; *benzoës. Allyl* $C_{20}H_{10}O_4$ (vgl. S. 586) als eine dem benzoës. Aethyl ähnliche, bei etwa 230° siedende Flüssigkeit von gröfserem spec. Gew. als Wasser, die durch Kali bei 100° langsam unter Bildung von benzoës. Kali und einer flüchtigen, brennbaren und mit Wasser mischbaren Flüssigkeit (Allylalkohol) zersetzt wird. *Weins. Allyl* ist eine nicht flüchtige neutrale, in Aether lösliche, syrupdicke Substanz, die durch Alkalien rasch zersetzt wird. — Bei Einwirkung von Jodallyl auf Quecksilberoxyd bildet sich *Allyläther* $C_{12}H_{10}O_2$ (vgl. S. 583),

(1) Compt. rend. XLII, 233; Instit. 1856, 50; Ann. Ch. Pharm. C, 359; J. pr. Chem. LXVIII, 493; Chem. Centr. 1856, 193; Cimento III, 43; Chem. Gaz. 1856, 171. Ausführlicher Ann. ch. phys. [3] XLVIII, 286.

Allyl- oder Propylenyl-Verbindungen.

eine nach Rettig riechende, bei 85 bis 87° siedende Flüssigkeit, welche mit Schwefelsäure eine gepaarte Säure giebt (bei unvorsichtigem Mischen kann Verkohlung unter Explosion eintreten), deren Barytsalz löslich ist, mit Salpetersäure eine Nitroverbindung von gröfserem spec. Gew. als das des Wassers bildet, mit Jodphosphor Jodallyl liefert, und mit Buttersäure auf 250° erhitzt sich, unter Bildung einer kleinen Menge butters. Allyls, zersetzt. — Bei der Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf Jodallyl bei 100° entsteht eine als *Aethylallyläther* (vgl. S. 583) betrachtete, bei 62°,5 überdestillirende Flüssigkeit. Jodallyl, Amylalkohol und Kali geben ebenso *Amylallyläther*, welcher bei etwa 120° übergeht. Eine Mischung von Kali, Glycerin und Jodallyl giebt eine übelriechende, in Aether lösliche, bei 232° übergehende Flüssigkeit, welche Berthelot und Luca als $C_{24}H_{20}O_6 = C_6H_8O_6 + 3\,C_6H_5J - 3\,HJ$ betrachten und als *Triallylin* bezeichnen. — Freies *Allyl* wird erhalten durch Behandlung von Jodallyl mit Natrium. 100 Grm. Jodallyl werden mit 40 bis 50 Grm. von Steinöl gut befreiten Natriums in einem Apparat, welcher das Verdampfende condensirt und zurückfliefsen läfst, während 1 bis 2 Stunden über den Schmelzpunkt des Natriums mäfsig erwärmt; nach 12 Stunden destillirt man bei gelinder Wärme 15 bis 20 Grm. Allyl ab und rectificirt das Destillat noch einmal. Das freie Allyl $C_{12}H_{10}$ ist eine sehr flüchtige, eigenthümlich ätherisch und durchdringend, an Rettig erinnernd riechende Flüssigkeit, brennt mit hellleuchtender Flamme, siedet bei 59°, ergab das spec. Gew. 0,684 bei 14° und die Dampfdichte 2,92 (nach der Formel $C_{12}H_{10}$ berechnet die letztere sich für eine Condensation auf 4 Volume = 2,89). Es mischt sich mit Schwefelsäure unter Wärmeentwickelung; bei möglichst vermiedener Temperaturerhöhung ist die Färbung der Mischung nur unbedeutend, aber nach einigen Stunden scheidet sich ein grofser Theil des Kohlenwasserstoffs in abgeändertem Zustande als aufschwimmende Schichte aus. Durch rauchende Salpetersäure wird das

Allyl- oder Propylenyl-Verbindungen.

Allyl zu einer flüssigen neutralen, in Aether löslichen, beim Erhitzen sich zersetzenden Nitroverbindung. Mit Chlor vereinigt sich das Allyl unter Ausscheidung von Chlorwasserstoff und Bildung einer in Wasser untersinkenden Flüssigkeit. Mit Brom vereinigt es sich sofort und unter Wärmeentwickelung zu einer krystallisirbaren Verbindung $C_6H_5Br_2$ (zur Darstellung derselben mufs man die Einwirkung des Broms auf das Allyl mäfsigen und sie unterbrechen, sobald die Flüssigkeit sich durch überschüssiges Brom zu färben und etwas Bromwasserstoff zu entwickeln beginnt; die Flüssigkeit wird dann mit Kali behandelt und die bald entstehende krystallinische Masse ausgeprefst und aus Aether umkrystallisirt); diese Verbindung bildet weifse Krystalle, riecht dem Bromelayl ähnlich, ist leicht löslich in Aether, unlöslich in Wasser, schmilzt bei 37° (sie kann dann bis zu 6° erkalten, ohne sofort zu erstarren), läfst sich unzersetzt verflüchtigen und giebt mit Natrium erhitzt wieder freies Allyl. Eine entsprechende Jodverbindung $C_6H_5J_2$ erhält man, indem man in schwach erwärmtem Allyl das 6- bis 7fache Gewicht Jod auflöst, dem zuerst flüssigen aber nach wenigen Minuten fest werdenden Gemische das überschüssige Jod mittelst wässerigen Kali's entzieht und die Masse dann aus siedendem Aether umkrystallisirt; die zuerst farblosen, am Lichte sich rasch röthenden Krystalle riechen dem Jodelayl ähnlich, sind in kaltem Aether fast unlöslich, in siedendem Aether nur wenig löslich, schmelzen über 100° und werden bei stärkerem Erhitzen zersetzt unter Freiwerden von Jod und Bildung einer kohligen Substanz und einer flüchtigen neutralen, in Kali unlöslichen Flüssigkeit, die von dem Jodallyl C_6H_5J verschieden ist. Die Verbindung $C_6H_5J_2$ wird durch Natrium erst nach dem Schmelzen beider Substanzen und dann in unregelmäfsiger Weise zersetzt; bei dem Kochen mit wässerigem Kali wird sie nur wenig angegriffen (Spuren eines brennbaren Gases entwickeln sich); bei dem Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung wird sie unter Bildung einer

wie Allyl riechenden Substanz zersetzt; bei dem Erhitzen mit rauchender Salzsäure und Quecksilber wird sie kaum angegriffen. Die Verbindung $C_6H_5J_2$ erscheint hiernach wesentlich anders constituirt als das Jodallyl C_6H_5J; eine Umwandlung der einen dieser Verbindungen in die andere gelang eben so wenig als die Darstellung von Jodallyl aus freiem Allyl. Bei der Einwirkung von 2 J auf $C_{12}H_{10}$ bildet sich die Verbindung $C_6H_5J_2$ und die Hälfte des angewendeten Allyls bleibt frei; Jodallyl löst zwar in der Wärme viel Jod auf, giebt es aber an wässeriges Kali wieder ab und zeigt dann dieselben Eigenschaften wie vorher.

Bezüglich allgemeinerer Betrachtungen von Berthelot und Luca (1) über die Constitution der Allylverbindungen und die Beziehungen derselben zu anderen Verbindungen müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Aethylenverbindungen.

Die bisher bekannten Alkohole waren fast sämmtlich solche, die auf den Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$ zu beziehen sind und in welchen ein Radical enthalten ist, von welchem 1 Atom 1 At. Wasserstoff vertritt. Für das Glycerin war es wahrscheinlich gemacht worden (2), es sei, als ein den Alkoholen analoger Körper, auf $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$ als Typus zu beziehen und in ihm sei ein Radical C_6H_5 enthalten, von welchem 1 Atom 3 At. Wasserstoff vertritt. Es ist jetzt auch die Existenz von Alkoholen nachgewiesen worden, die auf den Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ zu beziehen sind und ein Radical enthalten, von welchem 1 Atom 2 At. Wasserstoff vertritt. Als ein solches zweibasisches Radical ist das Aethylen (Elayl) C_4H_4 zu betrachten, dessen Chlor- oder Jodverbindung als $\begin{matrix}C_4H_4\\Cl_2\end{matrix}$ oder $\begin{matrix}C_4H_4\\J_2\end{matrix}$ auf den Typus $\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}$ zu beziehen ist; diesen Verbindungen reihte

(1) Cimento IV, 396. — (2) Jahresber. f. 1855, 628 f.

Aethylenverbindungen.

sich die im vorigen Jahresbericht, S. 609 f. besprochene Verbindung des Aethylens mit Schwefelcyan, $C_4H_4(C_2NS_2)_2$ an. Den Alkohol vom Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ darzustellen, in welchem das zweibasische Radical C_4H_4 enthalten sei, versuchten A. Wurtz und H. L. Buff; sie gelang dem Ersteren, welcher den so constituirten Alkohol als *Glycol* bezeichnet.

A. Wurtz (1) verfährt folgendermafsen. Jodäthylen $C_4H_4J_2$ wird mit wohlgetrocknetem essigs. Silber gemischt, im Verhältnifs von 1 At. des ersteren auf 2 At. des letzteren (es ist nicht zweckmäfsig, mehr als 10 Grm. der Jodverbindung und 12 Grm. essigs. Silber gleichzeitig zur Einwirkung zu bringen), und die Mischung in einen Glaskolben gebracht, wo bald lebhafte Einwirkung unter Bildung von Jodsilber und (in Folge secundärer Zersetzung) Entwickelung von Kohlensäure und ölbildendem Gas eintritt. Wenn die Masse abgekühlt ist, setzt man neue Mengen Jodäthylen und essigs. Silber zu, bis 100 bis 150 Grm. des ersteren verbraucht sind. Der Kolben enthält nun neben Jodsilber eine Flüssigkeit, welche über freiem Feuer, zuletzt bei ziemlich hoher Temperatur, abdestillirt wird. Das Destillat ist durch freie Essigsäure sauer reagirend und durch freies Jod braun gefärbt. Bei der fractionirten Destillation dieser Flüssigkeit beginnt das Sieden bei 120°; das alsdann bei 160 bis 200° übergehende, noch saure Destillat wird durch Rectification über Bleioxyd und mehrmalige fractionirte Destillation für sich gereinigt. So wird das *essigs. Glycol*, $C_{12}H_{10}O_8 = \left.\begin{matrix}C_4H_4\\(C_4H_3O_2)_2\end{matrix}\right\}O_4$, erhal-

(1) Compt. rend. XLIII, 199; Instit. 1856, 277; Berl. Acad. Ber. 1856, 421; Ann. Ch. Pharm. C, 110; J. pr. Chem. LXIX, 111; Chem. Centr. 1856, 712; Cimento IV, 67.

Aethylenverbindungen.

ten, eine farblose neutrale Flüssigkeit, die bei gewöhnlicher Temperatur fast geruchlos ist, bei dem Erhitzen schwach nach Essigsäure riecht, bei 185° unzersetzt überdestillirt, und in Wasser untersinkt; es ist in Wasser schwer löslich, löslich in Alkohol; durch Basen wird es bei Gegenwart von Wasser zu Essigsäure und Glycol zersetzt. Wird 1 At. essigs. Glycol mit 2 At. vorher geglühtem und gepulvertem Kalihydrat in einem Kolben zusammengebracht, so tritt alsbald lebhafte Einwirkung und Wärmeentwickelung ein; wird nach 24 Stunden zur vollständigen Beendigung der Einwirkung die Mischung etwa 2 Stunden lang auf 180° erhitzt und nun destillirt, so geht bei 250 bis 260° eine farblose Flüssigkeit über, die bei fractionirter Rectification, wobei das zwischen 190 und 200° Uebergehende besonders aufgefangen wird, das *Glycol* rein giebt. Letzteres ist eine farblose, etwas zähe, süfs schmeckende, bei etwa 195° unzersetzt überdestillirende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_4H_6O_4 = \left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$; sein Dampf ist brennbar. — Bei Einwirkung von Jodäthylen auf benzoës. Silber entsteht neben Jodsilber und einer gewissen Menge freier Benzoësäure eine ölartige Flüssigkeit, die wohl benzoës. Glycol ist. — Es läfst sich vorhersehen, dafs die dem Aethylen homologen Kohlenwasserstoffe C_nH_n alkoholartige Substanzen von der allgemeinen Formel $\left.\begin{matrix}C_nH_n\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ geben; Wurtz bezeichnet diese Alkohole mit zweibasischem Radical allgemein als Glycole.

Wurtz (1) hat alsbald auch weiter mitgetheilt, dafs durch Einwirkung von Brompropylen $C_6H_6Br_2$ und von Bromamylen $C_{10}H_{10}Br_2$ auf essigs. Silber *essigs. Propyl-*

(1) Compt. rend. XLIII, 478; Instit. 1856, 319; Ann. Ch. Pharm. C, 116; J. pr. Chem. LXX, 303.

Glycol $\left.\begin{matrix}C_6H_6\\(C_4H_3O_2)_2\end{matrix}\right\}O_4$ und *essigs. Amyl-Glycol* $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{10}\\(C_4H_3O_2)_2\end{matrix}\right\}O_4$ erhalten wird (1).

Aethylenverbindungen.

Als eine von dem Glycol $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ sich ableitende Verbindung erkannte Wurtz auch das *Acetal* (2). Dieses bildet sich in erheblicher Menge bei der Destillation von 2 Th. Alkohol mit 3 Th. Braunstein, 3 Th. Schwefelsäure und 2 Th. Wasser (den von Liebig für die Darstellung des Aldehyds angegebenen Mengenverhältnissen); man destillirt, wenn das zuerst eintretende Aufbrausen beendet ist, 3 Th. Flüssigkeit ab, rectificirt dieses Destillat und trennt das unter 80° (wenn das Thermometer sich im Dampf der Flüssigkeit befindet) Uebergehende von dem zwischen 80 und 95° Uebergehenden. Das erstere wird mit gepulvertem Chlorcalcium zusammengestellt und dann rectificirt, wo un-

(1) Die Verbindungen salzbildender Elemente mit Kohlenwasserstoffen, welche 2 At. der ersteren enthalten, ($C_4H_4J_2$, $C_6H_6Br_2$ u. s. w.) geben Glycole, indem an die Stelle von je 1 At. des salzbildenden Elements HO_2 eingeführt wird. Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit 3 At. eines salzbildenden Elements liefsen bei gleicher Veränderung der Zusammensetzung dem Glycerin entsprechende alkoholartige Substanzen erwarten. Mit dem Jodoform C_2HJ_3 glückte indefs, bei Behandlung desselben mit essigs. Silber, die Hervorbringung einer Verbindung nicht, welche als $\left.\begin{matrix}C_2H\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$ zu betrachten wäre, worin $(C_4H_3O_2)_3$ an der Stelle von H_3 enthalten sind; es tritt tiefer gehende Zersetzung und Freiwerden von Essigsäure ein. Bei den Versuchen zur Darstellung des essigs. Glycols erhielt Wurtz aber neben dieser Verbindung als ein secundäres Zersetzungsproduct eine bei 250° sich noch nicht verflüchtigende Verbindung, deren Zusammensetzung der Formel $\left.\begin{matrix}C_4H_3\\(C_4H_3O_2)_3\end{matrix}\right\}O_6$ entsprach und die der aus Glycerin und Essigsäure darstellbaren Verbindung $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(C_4H_3O_2)_3\end{matrix}\right\}O_6$ (dem Triacetin) homolog wäre. Wurtz's spätere gelungene Versuche bezüglich der künstlichen Darstellung des Glycerins sind im Jahresber. f. 1857 zu besprechen. — (2) Ann. ch. phys. [3] XLVIII, 370; im Ausz. Chem. Centr. 1857, 129; Angabe der Resultate auch in der S. 594 angef. Abhandl.

Aethylenverbindungen. ter 60° vorzugsweise aldehydhaltige Flüssigkeit übergeht und über 60° ein Destillat, aus welchem sich bei Zusatz einer concentrirten Chlorcalciumlösung eine ätherartige Schichte absondert; das letztere (bei 80 bis 95° Uebergegangene) wird rectificirt und aus dem zuerst Uebergehenden gleichfalls mittelst Chlorcalciumlösung eine ätherartige Schichte ausgeschieden. Diese durch concentrirte Chlorcalciumlösung abgeschiedenen Flüssigkeiten werden vereinigt; sie enthalten Aldehyd, Essigäther u. a. und Acetal; durch Schütteln mit Aetzkali wird das Aldehyd verharzt und der gröfsere Theil der Aetherarten zersetzt. Die alsdann über der Kalilösung aufschwimmende braune Flüssigkeit wird abgesondert und destillirt, das Destillat wieder mit Chlorcalcium versetzt, die sich ausscheidende Flüssigkeit mit dem doppelten Volum Kalilauge in ein Rohr eingeschmolzen während 24 Stunden auf 100° erhitzt, die leichtere Schichte dann rectificirt, das Destillat wieder mit Chlorcalciumlösung geschüttelt und die ausgeschiedene Schichte mit gepulvertem Chlorcalcium digerirt und für sich rectificirt. Es geht nun bei 100 bis 105° reines Acetal über, für welches Wurtz die von Stas (1) gegebene Formel $C_{12}H_{14}O_4$ bestätigt fand. Stas hatte darauf aufmerksam gemacht, dafs diese Formel die Elemente von 1 At. Aldehyd und 2 At. Aether (2 C_4H_5O) enthält. Wurtz fand, dafs das Acetal sich in concentrirter Salzsäure löst und die Lösung nach einigen Tagen (sie schwärzt sich) eine erhebliche Menge Chloräthyl gelöst enthält; dafs Phosphorsuperchlorid auf das Acetal heftig einwirkt und dabei eine reichliche Menge Chloräthyl gebildet wird; dafs das Acetal, wenn es mit dem mehrfachen Gewicht krystallisirbarer Essigsäure in ein Glasrohr eingeschmolzen im Oelbad erhitzt wird, Essigäther bildet, und dafs hierbei mehr als 1 At. Essigäther aus 1 At. Acetal entsteht. Wurtz betrachtet hiernach das Acetal als Glycol, in welchem 2 H

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 697.

Aethylenverbindungen.

durch 2 C_4H_5 ersetzt sind; $C_{12}H_{14}O_4 = \left.\begin{matrix}C_4H_4\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4$. Zur Bestätigung dieser Betrachtungsweise stellte er die entsprechenden Verbindungen dar, in welchen das Aethyl des Acetals theilweise oder ganz durch Methyl vertreten ist. Diese Verbindungen erhält man, wenn man in eine geräumige Retorte 300 Th. Schwefelsäure, 300 Th. Wasser und 200 Th. Braunstein bringt, eine Mischung von 110 Th. Alkohol und 90 Th. Holzgeist zusetzt, nach beendigtem Aufbrausen so weit abdestillirt, dafs das Volum des Destillats dem der angewendeten Mischung von Alkohol und Holzgeist gleich ist, dieses Destillat rectificirt und das unter 68° und das bei 68 bis 85° Uebergehende besonders auffängt, diese beiden Portionen so behandelt, wie oben bei der Darstellung des Acetals angegeben wurde (nur läfst sich das in dem flüchtigeren Theile enthaltene Aldehyd hier nicht gewinnen), und die sich ergebende ätherartige Flüssigkeit, welche neben einer Spur Methylal Acetal und die eben genannten Verbindungen enthält, durch wiederholte fractionirte Destillation zerlegt. So erhält man die Verbindung $C_8H_{10}O_4 = \left.\begin{matrix}C_4H_4\\(C_2H_3)_2\end{matrix}\right\}O_4$ als eine gegen 65° siedende farblose, stark und an die Methylverbindungen erinnernd riechende, in Wasser schwer lösliche, mit leuchtender Flamme brennende Flüssigkeit von 0,8555 spec. Gew. bei 0°; und die Verbindung $C_{10}H_{12}O_4 = \left.\begin{matrix}C_4H_4\\(C_2H_3)(C_4O_5)\end{matrix}\right\}O_4$ als eine gegen 85° siedende, dem Acetal ähnlich riechende, mit Alkohol in allen Verhältnissen mischbare, in etwa dem 15fachen Volum Wasser lösliche Flüssigkeit von 0,8535 spec. Gew. bei 0° und 3,475 Dampfdichte (nach der gegebenen Formel berechnet sich für eine Condensation auf 4 Volume die Dampfdichte = 3,544).

H. L. Buff (1) hat über die im vorjährigen Bericht (2)

(1) In der S. 427 angef. Abhandl. — (2) Jahresber. f. 1855, 610.

Aethylenverbindungen. besprochene und als Schwefelcyanäthylen bezeichnete Verbindung $C_4H_4(C_2NS_2)_2$ ausführlichere Mittheilung gemacht. Wir fügen dem dort Angegebenen hinzu, dafs diese Verbindung bei 90° schmilzt und bei 83° erstarrt; sie löst sich in sehr verdünnter Salpetersäure in der Wärme leicht auf, und krystallisirt bei dem Erkalten wieder in Nadeln, aber bei Einwirkung stärkerer Salpetersäure wird sie zersetzt und eine krystallinische Säure wird gebildet, welche Buff als identisch mit der Disulfätholsäure (vgl. S. 514) nachwies. Buff versuchte, den Alkohol darzustellen, welcher zu dem Schwefelcyanäthylen in entsprechender Beziehung steht wie der gewöhnliche Alkohol zum Schwefelcyanäthyl, doch ohne Erfolg; jene Alkoholart ist (vgl. S. 593 f.) durch Wurtz dargestellt worden. Buff beschreibt noch Versuche, gemischte Aether des Aethylens zu erhalten, z. B. durch Einwirkung von Bromäthylen auf die aus Phenol und Natrium entstehende Verbindung, und machte die Existenz solcher Aether wahrscheinlich, wenn er auch nicht zu ganz bestimmten Resultaten kam. Er sprach die Vermuthung aus, solche gemischte Aether könnten sein das Methylal $C_6H_8O_4$ und das Acetal $C_{12}H_{14}O_4$; auch bezüglich dieser Ansicht hat Wurtz, wie oben berichtet wurde, entscheidendere Untersuchungen angestellt.

Glycerin; davon sich ableitende Verbindungen. Eine Abhandlung von Cap (1) über das Glycerin bespricht namentlich, welche Eigenschaften das zum Arzneigebrauche bestimmte Glycerin zeigen müsse.

Berthelot und Luca (2) haben ihre schon im vorhergehenden Jahresberichte (3) erwähnte Untersuchung, wie die Chlor- und Bromverbindungen des Phosphors auf das Glycerin einwirken, vollständiger veröffentlicht. Be-

(1) J. pharm. [3] XXIX, 209. — (2) Ann. ch. phys. [3] XLVIII, 304; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CI, 67. Anzeige der Resultate Compt. rend. XLIII, 98; Instit. 1856, 249; J. pr. Chem. LXX, 360; Chem. Centr. 1856, 682; Cimento IV, 42; Chem. Gaz. 1856, 348. — (3) Jahresber. f. 1855, 627.

Glycerin; davon sich ableitende Verbindungen.

züglich der Einwirkung des Dreifach- und des Fünffach-Chlorphosphors geben sie nur an, dafs dabei hauptsächlich die schon früher beschriebenen Verbindungen: Monochlorhydrin, Dichlorhydrin und Epichlorhydrin gebildet werden, welche sich in ähnlicher Weise, wie für die entsprechenden Bromverbindungen angegeben ist, isoliren lassen; und dafs man, um die Heftigkeit der Einwirkung zu mäfsigen, das Glycerin in grofsem Ueberschufs über den Chlorphosphor anwenden mufs. — Ausführlich besprechen sie die Einwirkung von Bromphosphor auf Glycerin. Die Verbindungen PCl_3 und PCl_5 wirken auf Glycerin in derselben Weise ein, und es bilden sich dabei namentlich Substanzen, die als aus Glycerin und Bromwasserstoff nach wechselndem Verhältnifs und unter Elimination von Wasser gebildet angesehen werden können. Zur Darstellung und Trennung der verschiedenen Einwirkungsproducte verfahren Berthelot und Luca in folgender Weise. Sie bringen zu 500 Grm. Glycerin portionenweise und unter jedesmaligem Abkühlen 500 bis 600 Grm. flüssigen Bromphosphor, und destilliren die Mischung nach 24 Stunden (die Vorlage mufs gut abgekühlt werden und mit einem Kalilauge enthaltenden Gefäfse communiciren; bei dieser Destillation wie bei den folgenden Operationen ist Vorsicht wegen der sich entwickelnden Acroleïndämpfe nöthig). Das Destillat, eine obere wässerige und eine untere in Wasser unlösliche Schichte enthaltend, kann durch Erwärmen im Wasserbad von einem Theile des Acroleïns befreit werden; es wird dann mit Kalkhydrat oder Kali bis zur Uebersättigung der Säure und Zerstörung des Acroleïns versetzt, und die wässerige Schichte von der unteren getrennt. Die wässerige Schichte wird mit Aether behandelt; die ätherische Lösung hinterläfst bei raschem Eindampfen einen hauptsächlich die flüchtigsten Einwirkungsproducte und Epibromhydrin enthaltenden Rückstand. Die untere in Wasser unlösliche Schichte, welche während einiger Stunden mit Kalistücken zu behandeln ist, besteht hauptsächlich aus Epibromhydrin

Glycerin; davon sich ableitende Verbindungen.

und Dibromhydrin. Der bei der Destillation in der Retorte gebliebene Rückstand wird in Wasser vertheilt, mit kohlens. Kali übersättigt und mit Aether geschüttelt; die filtrirten ätherischen Auszüge hinterlassen nach dem Eindampfen ein aus Dibromhydrin, Monobromhydrin und verschiedenen anderen Substanzen bestehendes Gemenge. Die so erhaltenen Gemenge werden zur Trennung der einzelnen Substanzen wiederholter fractionirter Destillation unterworfen und das unter gewöhnlichem Luftdruck bei 240° noch nicht Flüchtige ebenso im luftverdünnten Raume behandelt, wo (unter etwa 10^{mm} Quecksilberdruck) bei 120 bis 160° hauptsächlich Dibromhydrin, bei 160 bis 200° die Verbindung $C_{12}H_9Br_2P$ (vgl. S. 601) und Monobromhydrin, bei 200 bis 220° syrupartige, nicht gut weiter zu trennende Substanzen übergehen. Im Rückstande bleibt ein dicker Syrup mit einer schwarzen krystallinischen Verbindung $C_{36}H_{27}BrO_{14}$.

Die einzelnen auf diese Weise annähernd rein erhaltenen Verbindungen sind folgende. *Monobromhydrin* $C_6H_7BrO_4 = C_6H_8O_6 + HBr - 2\,HO$ geht im luftverdünnten Raume gegen 180° über, ist eine neutrale ölartige, in Aether lösliche, scharf und aromatisch schmeckende Substanz, die bei 112stündiger Einwirkung von wässerigem Kali in verschlossenen Gefäfsen bei 100° sich zu Bromkalium und Glycerin zerlegt. — *Epibromhydrin* $C_6H_5BrO_2 = C_6H_8O_6 + HBr - 4\,HO$ entsteht bei Einwirkung von Bromphosphor auf Glycerin in grofser Menge; es ist eine bei 138° siedende, neutrale, leicht bewegliche, ätherisch riechende und durchdringend schmeckende Flüssigkeit von 1,615 spec. Gew. bei 14°, welche bei 178° (nur 40° über dem Siedepunkte) die Dampfdichte 5,78 ergab (dieselbe berechnet sich für eine Condensation auf 4 Volume = 4,66); es giebt bei 112stündigem Erhitzen mit wässerigem Kali auf 100° Bromkalium und Glycerin, mit feuchtem Silberoxyd bei 100° ziemlich bald Bromsilber und Glycerin; mit Bromphosphor PBr_3 giebt es dieselben Producte wie das Dibromhydrin (vgl. S. 602), während es zugleich theilweise unter Bildung einer

Glycerin; davon sich ableitende Verbindungen.

schwarzen Substanz und Entwickelung eines Gemenges von Kohlenoxyd-, Kohlensäure-, Wasserstoff- und Propylengas weiter zersetzt wird. — *Dibromhydrin* $C_6H_6Br_2O_2 = C_6H_8O_6 + 2\ HBr - 4\ HO$ bildet sich bei Einwirkung von Bromphosphor auf Glycerin in reichlichster Menge; es ist eine neutrale, in Aether lösliche, ätherisch riechende, bei 219° siedende Flüssigkeit von 2,11 spec. Gew. bei 18°, welche gleichfalls bei längerem Erhitzen mit wässerigem Kali Bromkalium und Glycerin bildet.

In geringerer Menge, als die vorhergehenden Verbindungen, wurden noch mehrere andere Substanzen erhalten. So eine bei 65 bis 67° siedende, dem Allyläther ähnlich riechende, in Aether lösliche, in Wasser unlösliche schwere neutrale Flüssigkeit, welche 32,9 pC. Kohlenstoff, 5,4 Wasserstoff und 51,1 Brom ergab. Ferner eine unter 200° übergehende, in Aether lösliche, mit wässerigem Kali Bromkalium und Glycerin bildende neutrale Flüssigkeit, welche Berthelot und Luca als $C_{12}H_9BrO_4 = 2\ C_6H_8O_6 + HBr - 8\ HO$ betrachten und als *Hemibromhydrin* bezeichnen. Ferner ein etwa bei derselben Temperatur wie das Monobromhydrin übergehender, aus dem bei 240° noch nicht Verflüchtigten öfters auskrystallisirender Körper, welcher nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Aether glänzende weifse prismatische Krystalle bildet und von Berthelot und Luca als ein secundäres Zersetzungsproduct $C_{12}H_9Br_2P = 2\ C_6H_5BrO_2 + PH_3 - 4\ HO$ betrachtet wird.

Bei dem Einleiten von Ammoniakgas in reines Dibromhydrin wird dieses unter Erwärmen und Färbung zu einem Gemenge von Bromammonium und einer in Wasser, Aether, Alkohol und Essigsäure unlöslichen amorphen Substanz, welche Berthelot und Luca als $C_{12}H_{12}BrNO_4$ ($= 2\ C_6H_6Br_2O_2 + 4\ NH_3 - 3\ NH_4Br$) betrachten. Leite man Ammoniakgas in eine Lösung von Dibromhydrin in wasserfreiem Alkohol, so entstehen Bromammonium und bromwasserstoffs. *Glyceramin* (Berthelot und Luca geben die Gleichung $C_6H_6Br_2O_2 + 2\ NH_3 = NH_4Br + C_6H_9NO_4$, HBr, welche

Glycerin; davon sich ableitende Verbindungen.

im zweiten Theile H_2O_2 mehr enthält als im ersten), welches letztere Salz löslich in Alkohol ist. Bei der Zersetzung dieses Salzes durch concentrirte Kalilauge scheidet sich das Glyceramin $C_6H_9NO_4$ ($= C_6H_8O_6 + NH_3 - 2\ HO$) als eine in Wasser uud in Aether lösliche Flüssigkeit aus. Sein salzs. Salz wird an der Luft feucht, schwärzt und zersetzt sich bei dem Erhitzen; es löst sich nur langsam in Alkohol und diese Lösung giebt mit Platinchlorid versetzt ein sich in kleinen orangefarbenen Körnern ausscheidendes Doppelsalz $C_6H_9NO_4$, $HCl + PtCl_2$. — Wird das Dibromhydrin mit metallischem Zinn auf 140° erhitzt, so zersetzt es sich unter Bildung von Bromzinn und einer nicht genauer untersuchten zinnhaltigen Verbindung, die in Wasser unlöslich, in Aether löslich ist. — Wird Dibromhydrin oder Epibromhydrin mit Bromphosphor PBr_3 destillirt, das Product mit Wasser behandelt und der fractionirten Destillation unterworfen, so geht bei 175 bis 180° *Tribromhydrin* $C_6H_5Br_3 = C_6H_8O_6 + 3\ HBr - 6\ HO$ über, eine schwere, an der Luft schwach rauchende, sich mit Wasser allmälig zersetzende, bei Einwirkung von feuchtem Silberoxyd bei 100° Glycerin regenerirende Flüssigkeit, und gegen 210° geht eine Verbindung $C_6H_7Br_3O_2$ über, die durch feuchtes Silberoxyd bei 100° in derselben Weise zersetzt wird.

J. M. van Bemmelen (1) hat im Verfolg der Ansicht (2), dafs in dem Glycerin 3 durch Säureradicale vertretbare Wasserstoffatome enthalten sind, die Vertretung des Wasserstoffs durch zwei- und dreibasische Radicale, durch Behandlung des Glycerins mit zwei- und dreibasischen Säuren, zu bewirken gesucht, und namentlich das Verhalten des Glycerins zu Bernsteinsäure und Citronsäure bearbeitet. — Bei dem Erhitzen gleicher Theile Bernsteinsäure und Glycerin auf 130° fand Zusammenschmelzen und

(1) J. pr. Chem. LXIX, 84; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 945. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1855, 628 f.

Glycerin; davon sich ableitende Verbindungen.

Bildung einer braunen syrupartigen Masse statt, ohne dafs indefs chemische Verbindung erfolgte; bei mehrstündigem Erhitzen der Masse auf 200 bis 220° entwich Wasser und zuletzt auch etwas Glycerin, und der Rückstand war eine schwarzbraune harte, in Wasser, Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff unlösliche Masse, die nach dem Auswaschen und Trocknen bei 160° die Zusammensetzung $C_{14}H_{10}O_{10}$ ergab und als Glycerin $C_6H_8O_6$ betrachtet werden kann, in welchem 2 H durch das zweibasische Radical Succinyl $C_8H_4O_4$ vertreten sind; diese als *Succinin* bezeichnete Verbindung löst sich bei längerer Einwirkung von Alkalien (rascher beim Erhitzen), sie löst sich langsam bei dem Kochen mit Wasser und Alkohol, sie wird bei längerem Kochen mit Bleioxyd zersetzt und regenerirt hierbei Bernsteinsäure und Glycerin. In dem Succinin ist noch 1 At. Wasserstoff des Glycerins unvertreten; eine Verbindung, worin dieses Atom Wasserstoff durch Benzoyl $C_{14}H_5O_2$ vertreten ist, wurde erhalten durch Erhitzen von gleichviel Atomen Glycerin, Bernsteinsäure und Benzoësäure, zuletzt bis 200°, wo Wasser und Benzoësäure sich verflüchtigten, und wiederholtes Erhitzen des Products mit Benzoësäure auf 200°. Die so erhaltene, als *Benzosuccinin* bezeichnete zähe schwarzbraune Masse ergab annähernd die der Formel $C_{28}H_{14}O_{12}$ entsprechende Zusammensetzung, sie wurde durch längeres Kochen mit Wasser und mit Alkohol zersetzt, auch durch Kochen mit Aetzkali, und die im letzteren Falle entstehende Lösung enthielt Benzoësäure und Bernsteinsäure. — Bei 20stündigem Erhitzen von nahezu gleich viel Atomen Citronsäure und Glycerin (letzteres wurde in geringem Ueberschusse angewendet) bis auf 160° fand Zusammenschmelzen statt, es entwich Wasser und es blieb eine in Wasser unlösliche harte lichtgelbe glasige Masse, welche bei 170° getrocknet die Zusammensetzung $C_{18}H_{10}O_{14}$ ergab und als Glycerin betrachtet werden kann, worin 3 H durch Citronyl $C_{12}H_5O_8$ vertreten sind; diese als *Citromonoglycerin* bezeichnete Verbindung wird bei Behandlung mit Alkalien

und mit Bleioxyd unter Regenerirung von Citronsäure und Glycerin zersetzt. Wird Citronsäure mit einem gröfseren Ueberschusse von Glycerin während mehrerer Stunden auf 160 bis 170° erhitzt, so bleibt ein gelbbrauner, als *Citrodiglycerin* bezeichneter Rückstand, welcher $C_{24}H_{18}O_{20}$ oder eine Verbindung von 1 At. der vorhergehenden Verbindung mit 1 At. Glycerin zu sein scheint, bei längerem Erhitzen auf 180 bis 190° Glycerin abgiebt und bei Einwirkung von Alkalien und Bleioxyd Citronsäure und Glycerin wieder bildet.

Flüchtige Oele.

Heppe (1) hat die Färbungen untersucht, welche das trockene Nitroprussidkupfer in verschiedenen ätherischen Oelen bei dem Erhitzen der letzteren bis zum Sieden annimmt. Er glaubt, dafs namentlich der Zusatz von Terpentinöl zu sauerstoffhaltigen Oelen daran erkannt werden kann, dafs ein Stückchen Nitroprussidkupfer in reinem sauerstoffhaltigem ätherischem Oel erhitzt sich dunkel (schwarz, braun oder grau) färbt, in mit Terpentinöl versetztem grün oder blaugrün; Zusatz von Terpentinöl zu sauerstofffreien Oelen lasse sich aber durch dieses Mittel nicht erkennen. Bezüglich der Einzelnheiten müssen wir auf die Abhandlung verweisen; ebenso bezüglich weiterer Mittheilungen Heppe's (2) über das Verhalten verschiedener ätherischer Oele zu einigen Säuren, Salzen u. a.

Terpentinöl und davon sich Ableitendes.

Nach einer vorläufigen Mittheilung von Butlerow (3) wird die Verbindung von Terpentinöl mit Chlorwasserstoff $C_{20}H_{16}$, HCl (der s. g. künstliche Campher) bei dem Er-

(1) Zeitschr. Pharm. 1856, 82. 97. 113; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VI, 28; Arch. Pharm. [2] LXXXIX, 57; Chem. Centr. 1857, 138; Dingl. pol. J. CXLIV, 309; Chem. Gaz. 1857, 154. — (2) Zeitschr. Pharm. 1856, 138. 161. — (3) Chem. Centr. 1856, 406.

Terpentinöl und davon sich Ableitendes.

hitzen mit einer zur vollständigen Lösung hinreichenden Menge wässerigen Weingeists in zugeschmolzenen Röhren auf 150 bis 160° zersetzt, unter Freiwerden von Chlorwasserstoff (welcher etwas Chloräthyl bildet) und einem Oel von geringerem spec. Gew. als Wasser; bei dem Erhitzen mit reinem Wasser oder mit wasserfreiem Weingeist wird nur ein Theil jener Verbindung zersetzt. Bei dem Erhitzen einer weingeistigen Lösung jener Verbindung und von Schwefelcyankalium auf 150 bis 160° scheidet sich Chlorkalium ab, und aus der Flüssigkeit auf Zusatz von Wasser ein unangenehm riechendes, Schwefel und Stickstoff enthaltendes Oel.

Nach Personne (1) erhält man durch Ueberleiten der Dämpfe von s. g. Terpentinölhydrat $C_{20}H_{16}, 4HO$ über Natron-Kalk, welcher auf 400° erhitzt ist, und Behandeln des Products mit Salzsäure eine als *Terebentilsäure* bezeichnete Säure $C_{16}H_{10}O_4$; die Bildung der letzteren ist begleitet von der Entwickelung von Sumpfgas und Wasserstoffgas ($C_{20}H_{20}O_4 = C_{16}H_{10}O_4 + 2\ C_2H_4 + 2\ H$), und als zufälliges Zersetzungsproduct bildet sich dabei auch etwas Terpinol. Die Terebentilsäure ist fest, weifs, zeigt schwachen Bocksgeruch, ist specifisch schwerer als Wasser, schmilzt bei 90° und destillirt bei 250°, wobei ein kleiner Theil der Säure zersetzt zu werden scheint; sie ist fast unlöslich in kaltem, löslicher in siedendem Wasser, und scheidet sich bei dem Erkalten der letzteren Lösung als ein aus kleinen weifsen Nadeln bestehendes Pulver aus; sie löst sich leicht in Alkohol und in Aether; sie sublimirt unter Entwickelung scharfer Dämpfe zu kleinen Blättchen. Ihr Kalksalz krystallisirt in weifsen seideartigen Nadeln $CaO, C_{16}H_9O_3$; das Silbersalz $AgO, C_{16}H_9O_3$ ist etwas löslich in siedendem Wasser; das Bleisalz bildet eine gummi-

(1) Compt. rend. XLIII, 553; Ann. Ch. Pharm. C, 258; J. pr. Chem. LXX, 312; Chem. Centr. 1856, 816.

artige Masse. Die Terebentilsäure bildet mit Alkohol leicht einen an Birnen und Ananas erinnernd riechenden Aether.

Erdöl. Warren de la Rue und Hugo Müller (1) untersuchten das (auch als Rangoon-Theer bezeichnete) Erdöl von Burmah. Dieses hat bei gewöhnlicher Temperatur die Consistenz des Gänsefettes, ist leichter als Wasser, grünlichbraun, von schwachem, nicht unangenehmem Geruch. Es besteht zum gröfsten Theil (zu 96 pC.) aus flüchtigen Bestandtheilen. Bei der Destillation in Wasserdampf, welcher erst auf 100°, dann stärker erhitzt zugeleitet wurde, gingen bei 100° 11 pC. über, die nur aus flüssigen Substanzen bestanden; bei 110 bis 145° 10 pC., welche fast frei von festen Substanzen waren; bei 160° bis zum Schmelzpunkt des Blei's 20 pC., die etwas feste Substanz aufgelöst enthielten, doch noch bei 0° flüssig blieben; bei noch höherer Temperatur 31 pC., welche genug feste Substanz enthielten um bei dem Erkalten krystallinisch zu erstarren; bei noch stärker gesteigerter Hitze 21 pC., welche aus flüssigen und festen Substanzen bestanden; und zuletzt 3 pC. einer pechartigen Substanz. Aus den über 145° übergegangenen Portionen schied sich in einer Kältemischung eine Quantität fester Substanz aus, die 10 bis 11 pC. des rohen Erdöls entsprach. — Aus den festen Destillationsproducten wurden durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol mindestens zwei in den physikalischen Eigenschaften verschiedene Körper erhalten, welche gleiche Zusammensetzung, C_nH_n oder C_nH_{n+1}, zu haben schienen. — Die flüssigen Destillationsproducte ergaben bei wiederholter fractionirter Destillation keine Substanzen von constantem Siedepunkt; in ihnen sind Benzol $C_{12}H_6$, Toluol $C_{14}H_8$, Xylol $C_{16}H_{10}$, Cumol $C_{18}H_{12}$ u. a. enthalten, sofern sich durch Behandlung mit Salpetersäure oder Salpeter-

(1) Chem. Gaz. 1856, 375; J. pr. Chem. LXX, 300.

schwefelsäure Nitrobenzol, Dinitrotoluol und Trinitroxylol und durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure Sulfocumolsäure erhalten liefs. Die bei Einwirkung dieser Säuren unverändert bleibenden flüssigen Destillationsproducte, deren Siedepunkt von 50° bis über den Siedepunkt des Quecksilbers stieg, scheinen aus Kohlenwasserstoffen C_nH_{n+1} zu bestehen; sie gaben bei mehrmonatlichem Kochen mit verdünnter Salpetersäure mehrere Säuren, namentlich Bernsteinsäure und andere Säuren $C_nH_{n-2}O_8$ (doch keine Oxalsäure) und auch sehr geringe Mengen der Säuren $C_nH_nO_4$. — Warren de la Rue und Müller stellen ausführlichere Untersuchungen und speciellere Angabe der Resultate in Aussicht.

Benzol und davon sich Ableitendes.

Bacchetti (1) hat Versuche über die Wirkung des Benzols und des Nitrobenzols auf den thierischen Organismus angestellt. Hiernach wirkt das Nitrobenzol auch in geringeren Dosen auf kleinere Thiere als Gift, bei dem Einathmen aber nicht anästhesirend. Das Benzol wirkte erst in gröfseren Dosen (10 Grm. bei Kaninchen) tödtlich; bei dem Einathmen trat rasch Unempfindlichkeit ein, zugleich aber Krämpfe.

Nach A. H. Church und W. H. Perkin (2) entstehen bei der Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand auf Dinitrobenzol und analoge Substanzen rothe oder purpurfarbige Körper von sehr intensivem Färbevermögen. Bringt man zu einer kalten gesättigten Lösung von Dinitrobenzol in Alkohol ein Blech von reinem Zink und setzt starke Salzsäure behutsam allmälig zu, so hört die anfangs eintretende Wasserstoffgasentwickelung bald auf und die Flüssigkeit färbt sich von dem Zink aus carmoisinroth; nach beendigter Einwirkung wird das rückständige Zink herausgenommen, die Flüssigkeit vollständig mit

(1) Cimento III, 414. — (2) Chem. Soc. Qu. J. IX, 1; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 604. Anzeige der Resultate Chem. Gaz. 1856, 139; Phil. Mag. [4] XI, 554; J. pr. Chem. LXVIII, 248; Instit. 1856, 299.

Benzol und davon sich Ableitendes.

Alkali neutralisirt und das dunkelgefärbte Zinkoxyd wiederholt mit starkem Alkohol ausgewaschen; aus dem Abdampfrückstand der alkoholischen Flüssigkeit läfst sich die neue Verbindung durch Waschen mit Wasser, Auflösen in Alkohol und abermaliges Eindampfen im Wasserbad rein erhalten. Die so dargestellte, als *Nitrosophenylin* bezeichnete Substanz ist schwarz, glänzend, spröde, schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich dann, ist fast unlöslich in Wasser, kaum löslich in Benzol, leicht löslich in Säuren und in Alkohol. Eine alkoholische Lösung, welche nur 0,2 pC. Nitrosophenylin enthält, sieht im reflectirten Lichte glänzend orangeroth aber undurchsichtig aus; starke Salzsäure und verdünnte Salpetersäure oder Schwefelsäure lösen das Nitrosophenylin mit prächtig carmoisinrother Färbung, kochende Salpetersäure mit gelber, rauchende Schwefelsäure mit brauner Färbung. Alkalien fällen das Nitrosophenylin aus seiner Lösung in Säuren, verändern es aber, wenigstens bei kürzerer Einwirkung, nicht. Die Zusammensetzung des Nitrosophenylins ergab sich = $C_{12}H_6N_2O_2$. Durch lange andauernde Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand wird das Nitrosophenylin zu einer farblosen sauerstofffreien Substanz; bei dem Erhitzen mit Natronkalk entweicht sein ganzer Stickstoffgehalt in Form von Ammoniak und Anilin. — Die dem Dinitrobenzol homologen Verbindungen verhalten sich gegen Wasserstoff im Entstehungszustand in ganz ähnlicher Weise; ebenso das Dinitronaphtalin. Dieselbe Substanz, welche durch Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand auf Dinitronaphtalin sich bildet, wird auch durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Naphtylamin (1) oder durch Zusatz von salpetrigs. Kali zu salzs. Naphtylamin erhalten; im letzteren Falle schlägt sich das *Nitrosonaphtylin* sofort fast rein nieder; durch Waschen mit Wasser, Trocknen und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man es in Form kleiner dunkler, grünlichen Metall-

(1) Vgl. Ganahl's Resultate S. 540.

Benzol und davon sich Ableitendes.

glanz zeigender Krystalle. Es färbt Alkohol intensiv roth, welche Farbe durch Säuren in Violett übergeführt und durch Alkalien wieder hergestellt wird; Wasser fällt es aus der alkoholischen Lösung mit scharlachrother Farbe. Die alkoholische Lösung färbt Leinen oder Baumwolle orangefarben. Das Nitrosonaphtylin schmilzt bei dem Erhitzen und sublimirt stärker erhitzt theilweise unzersetzt. Es löst sich nicht in verdünnten Säuren, aber in rauchendem Vitriolöl mit bläulicher Purpurfarbe; durch concentrirte Salpetersäure wird es zersetzt. Alkalien verändern die Farbe des Nitrosonaphtylins nicht; durch verlängerte Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustande wird es zerstört; auch in alkoholischer Lösung scheint es allmälig zersetzt zu werden. Die Analysen des Nitrosonaphtylins führten zu der Formel $C_{20}H_8N_2O_2$.

Für das bei Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Benzol neben Sulfophenylsäure sich bildende *Sulfobenzid* hatte Mitscherlich (1) das Aequivalentverhältnifs $C_{12}H_5SO_2$ festgestellt; Gerhardt (2) hatte diese Formel verdoppelt und das Sulfobenzid als eine Verbindung von Sulfophenyl und Phenyl, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5S_2O_4\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\} = C_{24}H_{10}S_2O_4$ betrachtet. — Neuere Untersuchungen über diese Verbindung sind von Gericke (3) angestellt worden. Er erhielt das Sulfobenzid in kleinen weifsen seideglänzenden rhombischen Tafeln; es schmilzt bei 115° und erstarrt bei derselben Temperatur zu einer strahligen krystallinischen Masse; bei höherer Temperatur läfst es sich ohne Zersetzung sublimiren; es ist ohne Geruch und Geschmack; es löst sich

(1) Pogg. Ann. XXXI, 628; Berzelius' Jahresber. XV, 426. — (2) Traité de chimie organique III, 77. — (3) Ann. Ch. Pharm. C, 207; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 957; J. pr. Chem. LXX, 424; Ann. ch. phys. [3] L, 116. Vorläufige Mittheilung der Resultate Ann. Ch. Pharm. XCVIII, 389; J. pr. Chem. LXIX, 298; Chem. Centr. 1856, 605.

Benzol und davon sich Ableitendes.

kaum in Wasser, wenig in kaltem, leichter in heifsem Weingeist; durch verdünnte Salpetersäure wird es in der Wärme ohne Zersetzung gelöst, durch concentrirte zersetzt; durch heifse verdünnte Salzsäure wird es nicht gelöst. Durch verdünnte Schwefelsäure wird es ohne Zersetzung gelöst und bei dem Erkalten scheidet es sich als krystallinisches Pulver ab; durch concentrirte Schwefelsäure wird es bei dem Erwärmen unter Schwärzung und Bildung von Sulfophenylsäure gelöst ($C_{24}H_{10}S_2O_4 + S_2H_2O_8 = 2\ C_{12}H_6S_2O_6$). Nach der von Gerhardt dem Sulfobenzid beigelegten Formel liefse sich bei Einwirkung von Kali die Bildung von sulfophenyls. Kali und von Benzol erwarten; das Sulfobenzid wird indessen mit weingeistiger Kalilösung in ein Glasrohr eingeschmolzen selbst bei 180° nicht verändert. — Wird das Sulfobenzid mit rauchender Salpetersäure bis zur vollständigen Zersetzung erhitzt und die Flüssigkeit dann mit Wasser vermischt, so scheidet sich ein Niederschlag aus, welcher sich bei Behandlung mit heifsem Weingeist theilweise löst (das ungelöst Bleibende ist das alsbald zu besprechende Dinitrosulfobenzid); die heifs gesättigte Lösung scheidet bei dem Erkalten das *Nitrosulfobenzid* als honiggelbe schmierige, bei dem Erkalten festwerdende Masse ab. Das Nitrosulfobenzid schmilzt bei 90 bis 92° und zersetzt sich bei 250° vollständig; es ist in kaltem Wasser wenig, in heifsem nur wenig löslich; in Aether löst es sich leicht; aus der Lösung in verdünntem Weingeist scheidet es sich bei freiwilligem Verdunsten derselben in weichen mikroscopischen Krystallen ab. Seine Zusammensetzung ist $C_{24}H_9(NO_4)S_2O_4$. Bei dem Erwärmen seiner weingeistigen Lösung mit Schwefelammonium geht es unter blutrother Färbung und Ausscheidung von Schwefel in *Amidosulfobenzid* über; aus der mit Salzsäure angesäuerten und vom Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit wurde dieses durch Kali als gelblichweifser Niederschlag ausgefällt und durch mehrmaliges Lösen in Salzsäure und Fällen mit Kali gereinigt. Das Amidosulfobenzid $C_{24}H_9(NH_2)S_2O_4$ bildet mikroscopische

vierseitige Prismen, löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser und in Alkohol, schmilzt auf Platinblech erhitzt und verbrennt dann mit rufsender Flamme; es zersetzt sich bei dem Trocknen zwischen Papier etwas und färbt sich dunkler. Es bildet mit Salzsäure eine in röthlichen vierseitigen Prismen krystallisirende, in Wasser und in Alkohol leicht lösliche (bei dem Erhitzen der wässerigen Lösung tritt theilweise Zersetzung ein), bei etwa 90° schmelzende und dann gummiartig erstarrende Verbindung $C_{24}H_9(NH_2)S_2O_4$, HCl, deren Lösung mit Platinchlorid einen gelblichbraunen amorphen, in kaltem Wasser unlöslichen, in heifsem Wasser sich theilweise zersetzenden, in kaltem Weingeist löslichen Niederschlag $C_{24}H_9(NH_2)S_2O_4$, HCl + $PtCl_2$ giebt. — Bei Behandlung des Sulfobenzids mit einer Mischung von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure oder bei längerem Kochen desselben mit rauchender Salpetersäure wird es zu *Dinitrosulfobenzid* $C_{24}H_8(NO_4)_2S_2O_4$. Dieses bildet kleine weifse seideglänzende rhombische Tafeln, ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und in Aether, schmilzt bei 164° und erstarrt dann strahlig-krystallinisch, und sublimirt über 320° unzersetzt; auf Platinblech erhitzt verbrennt es mit rufsender Flamme; es wird durch concentrirte Salpetersäure gelöst, ist in verdünnten Säuren unlöslich, wird durch Salzsäure und chlors. Kali, durch ätzende und kohlens. Alkalien nicht verändert. Durch Behandlung mit Schwefelammonium wird es zu *Diamidosulfobenzid* $C_{24}H_8(NH_2)_2S_2O_4$, welches aus der salzs. Lösung durch Kali als gelblich-weifser, bald sich dunkler färbender Niederschlag gefällt wird, in Wasser und in Weingeist in der Kälte schwer, in der Wärme leicht sich löst, in kleinen vierseitigen Prismen krystallisirt, leicht zu einer bräunlichen Masse schmilzt, in Alkalien sich nicht löst aber mit Säuren Verbindungen eingeht. Die salzs. Verbindung $C_{24}H_8(NH_2)_2S_2O_4$, 2 HCl ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich, krystallisirt in röthlichen langen

Benzol und davon sich Ableitendes.

rhombischen Prismen und zersetzt sich noch nicht bei 100°; ihre Lösung giebt mit Platinchlorid einen braunrothen, nicht deutlich krystallinischen Niederschlag $C_{24}H_8(NH_2)_2S_2O_4$, 2 HCl + $PtCl_2$, der sich gegen Lösungsmittel wie das Platindoppelsalz des Amidosulfobenzids verhält. Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Amidosulfobenzid und Diamidosulfobenzid bei 100° bildeten sich nur rothbraune schmierige, zu weiterer Untersuchung nicht geeignete Substanzen. Eine höhere Nitroverbindung als das Dinitrosulfobenzid liefs sich nicht erhalten. — Bei Einwirkung von Chlorgas auf trockenes Sulfobenzid im Sonnenlicht bildet sich *Sulfobenziddichlorür* $C_{24}H_{10}S_2O_4Cl_4$, welche Verbindung besser durch Ueberleiten von Chlor über geschmolzenes Sulfobenzid dargestellt wird, wo sie in gelben öligen Tropfen überdestillirt. Das Sulfobenziddichlorür ist löslich in Weingeist und in Aether, nicht in Wasser, specifisch schwerer als letzteres, nicht auf Lackmus reagirend; es riecht dem Chlorsulfophenyl ähnlich, schmeckt unangenehm scharf; verdünnte Alkalien und verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure lösen und zersetzen es nicht; Salpetersäure zersetzt es. Es läfst sich bei etwa 150° unzersetzt destilliren; bei raschem Erhitzen zersetzt es sich aber, eben so wie bei dem Digeriren mit weingeistigem Kali, zu Salzsäure und *Dichlorsulfobenzid* $C_{24}H_8Cl_2S_2O_4$. Letzteres, durch Umkrystallisiren aus Weingeist und Aether gereinigt, ist eine farblose krystallinische Masse, schmilzt bei etwa 152° und erstarrt dann wieder krystallinisch (nach oft wiederholtem Schmelzen und Erstarren sinkt der Schmelzpunkt bis auf 64°), sublimirt schon unterhalb dieser Temperatur; es ist unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien; bei der Destillation mit weingeistigem Kali wird es theilweise zu Sulfobenzid (durch Einwirkung von Schwefelsäure und Zink läfst sich diese Umwandlung des Dichlorsulfobenzids zu Sulfobenzid nicht bewirken). — Gericke glaubt mit Gerhardt, dafs das Sulfobenzid, mit der Formel $C_{24}H_{10}S_2O_4$, auf Wasserstoff als Typus zu beziehen sei, aber er nimmt

Benzol und davon sich Ableitendes.

in ihm zwei gleich zusammengesetzte Atomgruppen an (1) und betrachtet es als $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5SO_2\\C_{12}H_5SO_2\end{matrix}\right\}$; in dem Nitrosulfobenzid und dem Amidosulfobenzid sei in Einer Atomgruppe, in dem Dinitrosulfobenzid, dem Diamidosulfobenzid und dem Dichlorsulfobenzid in den beiden Atomgruppen 1 H durch NO_4, NH_2 oder Cl vertreten, und das Sulfobenziddichlorür eine Verbindung von Dichlorsulfobenzid mit 2 HCl.

Gericke untersuchte auch einige Derivate der *Sulfophenylsäure* (Benzolschwefelsäure), die bei der Darstellung des Sulfobenzids gleichzeitig erhalten wird. Er fand die Salze derselben mit Natron, Kalk, Baryt, Zink-, Blei- und Kupferoxyd leicht löslich in Wasser und in Alkohol; sie alle krystallisiren in mikroscopischen rhombischen Blättchen. Durch Erhitzen äquivalenter Mengen des Natronsalzes und Chlorsulfophenyl liefs sich die wasserfreie Sulfophenylsäure nicht erhalten; bei 80° fand keine Einwirkung statt. Durch Erhitzen von sulfophenyls. Bleioxyd mit Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohr auf 100° wurde sulfophenyls. Aethyloxyd erhalten, welches aus der weingeistigen Lösung in feinen Nadeln krystallisirt, leicht in Wasser, weniger in Weingeist löslich ist, nicht flüchtig ist, und beim Erwärmen mit Kali und schon beim raschen Eindampfen der wässerigen Lösung sich zu Sulfophenylsäure und Weingeist zersetzt. Sulfophenyls. Anilin krystallisirt in langen seideglänzenden, gewöhnlich etwas röthlichen Nadeln, ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, kaum in Aether, schmilzt bei 201° und erstarrt zu einer strahlig-krystallinischen Masse, subli-

(1) Eine ähnliche Constitution $\left.\begin{matrix}C_{20}H_7SO_2\\C_{20}H_7SO_2\end{matrix}\right\}$ nimmt Gericke für das *Sulfonaphtalin* an. Bezüglich dieser Verbindung stimmen seine Angaben mit den bisher vorliegenden im Wesentlichen überein; den Schmelzpunkt fand er bei 90 bis 95°; es sublimirt bei stärkerem Erhitzen theilweise unverändert; auch durch weingeistige Kalilösung wird es bei dem Erhitzen nicht zersetzt; rauchende Salpetersäure zersetzt es und Wasser fällt aus der Lösung weifse Flocken.

mirt schon unter dem Schmelzpunkt zu farblosen Krystallen. Das durch Einwirkung von Chlorsulfophenyl auf Anilin erhaltene *Sulfophenylanilid* (1) krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in farblosen quadratischen Pyramiden mit zugeschärften Seitenkanten, ist leicht in Aether, in Wasser wenig löslich (aus letzterer Lösung krystallisirt es in nadelförmigen Aggregaten kleiner Pyramiden), schmilzt bei etwa 105° (in Wasser schon unter 100°) und erstarrt erst nach längerer Zeit zu einer fast glasartigen Masse.

Pfeffermünzöl.

Geiseler (2) hat Erfahrungen über die Destillation des Pfeffermünzöls veröffentlicht. Er erhielt aus getrocknetem Pfeffermünzkraut durch Destillation über freiem Feuer eine $^3/_2$fach gröfsere Menge Oel als durch Dampfdestillation; letzteres Oel war specifisch leichter und hellfarbiger als ersteres. Bei der Rectification des durch Destillation über freiem Feuer erhaltenen Oels mittelst Wasserdampfs erhielt er ein dem durch Dampfdestillation dargestellten gleiches Product von 0,910 spec. Gew., während das rückständige, dann über freiem Feuer rectificirte Oel das spec. Gew. 0,930 zeigte. Da Geiseler aus frischem Pfeffermünzkraut durch Dampfdestillation und durch Destillation über freiem Feuer das Oel in gleicher Menge und mit denselben Eigenschaften erhielt, glaubt er, dafs bei dem Trocknen des Pfeffermünzkrauts das ursprünglich allein darin enthaltene spec. leichtere Oel theilweise in ein spec. schwereres und erst bei höherer Temperatur siedendes übergehe.

Anisöl.

Für die Einwirkung der Salpetersäure auf Anisöl war bisher angenommen worden, sie bedinge sogleich die Bildung von anisyliger Säure und Oxalsäure ($C_{20}H_{12}O_2 + 12\,O = C_{16}H_8O_4 + C_4H_2O_8 + 2\,HO$). Nach Limpricht (3) bildet sich hierbei zuerst eine als *Anisoïnsäure* bezeichnete Säure $C_{20}H_{18}O_{12}$ ($= C_{20}H_{12}O_2 + 6\,HO + 4\,O$), und diese

(1) Vgl. Jahresber. f. 1854, 402. — (2) Arch. Pharm. [2] LXXXVI, 151; Chem. Centr. 1856, 429. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCVII, 364; im Ausz. J. pr. Chem. LXVIII, 160; Chem. Centr. 1856, 446.

Anisöl.

giebt bei weiterer Einwirkung der Salpetersäure anisylige Säure und Oxalsäure. Als Sternanisöl mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. nur so lange erhitzt wurde, dafs es in der Säure zu Boden sank, und dieses Product mit einer erwärmten Lösung von saurem schwefligs. Natron geschüttelt wurde, schied sich das Natronsalz der Anisoïnsäure bei dem Erkalten der wässerigen Lösung aus; aus wenig heifsem Wasser (es ist darin sehr leicht löslich) umkrystallisirt bildet dieses Salz weifse undeutliche, zu Warzen vereinigte Krystalle $C_{20}H_{17}NaO_{12}$. Eine Lösung dieses Salzes wurde mit einer zur Zersetzung genau zureichenden Menge Schwefelsäure versetzt bei 100° eingedampft, der Rückstand mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen und diese Lösung nach Zusatz von Wasser mit kohlens. Baryt digerirt; aus dem Filtrat krystallisirte das Barytsalz $C_{20}H_{17}BaO_{12}$ in leicht löslichen Warzen. Eben so krystallisirt das leicht lösliche, im feuchten Zustande sich leicht schwärzende Silbersalz $C_{20}H_{17}AgO_{12}$, erhalten durch Zerlegen des Barytsalzes mit schwefels. Silberoxyd oder durch Digeriren der freien Säure mit kohlens. Silberoxyd. Die aus dem Silbersalz durch Salzsäure oder dem Barytsalz durch Schwefelsäure abgeschiedene Anisoïnsäure krystallisirt in kleinen Blättchen oder Tafeln, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, reagirt stark sauer, schmilzt bei etwa 120°, läfst sich nicht unzersetzt sublimiren. Es scheint, dafs diese Säure bei dem Erwärmen mit Salzsäure zu Anissäure werden kann; doch liefs sich diese einmal zufällig beobachtete Umwandlung nicht wieder bewirken.

Thymianöl.

Lallemand hat seine Untersuchungen über das Thymianöl (1) und namentlich den in demselben enthaltenen sauerstoffhaltigen Bestandtheil, das Thymol, fortgesetzt; einer vorläufigen Mittheilung seiner neueren Resultate (2) liefs er

(1) Jahresber. f. 1853, 517; f. 1854, 592. — (2) Compt. rend. XLIII, 375; Ann. Ch. Pharm. CI, 122; Chem. Centr. 1856, 785. Bussy's anerkennender Bericht Compt. rend. XLIII, 459; Instit. 1856, 318.

Thymianöl. eine ausführlichere Abhandlung (1), die auch die früher schon veröffentlichten Angaben umfafst, folgen und berichtigte darin Mehreres früher Veröffentlichtes. Wir geben aus der ausführlicheren Abhandlung die neuen Resultate, und was dem früher Mitgetheilten zur Berichtigung und Ergänzung gereicht.

Der flüchtigste Theil des Thymianöls, welcher das *Thymen* $C_{20}H_{16}$ enthält, siedet bei 160 bis 165°, hat bei 20° das spec. Gew. 0,868 und dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach links, doch nur schwach. Das Thymen ist aber nicht der einzige in dem Thymianöl enthaltene Kohlenwasserstoff, sondern in dem bei der Destillation bei 170 bis 176° Uebergehenden ist auch Cymol $C_{20}H_{14}$ enthalten, welches aus dieser Portion des Destillats durch Behandeln derselben mit Schwefelsäure (die das Thymen löst, während das Cymol unverändert aufschwimmt) dargestellt werden kann.

Das *Thymol* $C_{20}H_{14}O_2$ bildet, wie schon früher angegeben, mit Kali und Natron leicht lösliche Verbindungen, die sich aber leicht, schon durch die Kohlensäure der Luft, unter Ausscheidung von Thymol zersetzen. Auch bei dem Ueberleiten von Thymoldampf über dunkelrothglühenden Natronkalk erfolgt, ohne dafs sich Gas entwickelte, Verbindung; das Product ist in der Hitze flüssig, erstarrt beim Abkühlen schneeartig und ist $C_{20}H_{13}NaO_2$. Eine Lösung der Verbindung von Thymol mit Natron giebt mit den salpeters. Salzen von Quecksilberoxyd und Silberoxyd Niederschläge, die sehr beständig sind; der mit salpeters. Quecksilberoxyd erhaltene violettgraue Niederschlag, welchen Lallemand für $C_{20}H_{13}HgO_2$, HgO hält, werde bei gewöhnlicher Temperatur durch verdünnte Schwefelsäure oder Salpetersäure nicht angegriffen, durch Salzsäure unter

(1) Ann. ch. phys. [3] XLIX, 148; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CII, 119.

Thymianöl.

Ausscheidung von unverändertem Thymol zersetzt. Das Thymol wird durch wässeriges Ammoniak nicht angegriffen; geschmolzen absorbirt es Ammoniakgas in reichlicher Menge, welches bei dem Erstarren des Thymols wieder allmälig frei wird.

Dem über die (bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Thymol bei 50 bis 60° entstehende) *Sulfothyminsäure* bereits früher Mitgetheilten fügt Lallemand jetzt hinzu, dafs diese Säure auch im freien Zustand in Krystallen, HO, $C_{20}H_{13}S_2O_7$ + 2 HO, erhalten werden kann, welche als nicht zerfliefsliche, durchsichtige rhombische Tafeln oder Prismen bei dem Verdunsten der wässerigen Lösung der Säure im leeren Raum sich bilden. Werde das Thymol mit Schwefelsäure bis zu 240° erhitzt, so entwickele sich schweflige Säure und es bleibe ein zäher Rückstand, dessen Lösung in Wasser nach dem Sättigen mit kohlens. Baryt ein Barytsalz gebe, das gummiartig und in Wasser leicht löslich sei, mit Eisenoxydsalzen dunkelviolette Färbung gebe und (nach dem Barytgehalt des bei 120° getrockneten Salzes) die Zusammensetzung BaO, $C_{20}H_{11}S_2O_7$ habe. Eine Lösung von Thymol in krystallisirbarer Essigsäure gebe mit sehr concentrirter (etwas rauchende Säure enthaltender) Schwefelsäure gelinde erwärmt eine Säure, die sich bei dem Erkalten als ein Brei violetter prismatischer Krystalle ausscheidet; diese als *Sulfacetothyminsäure* bezeichnete Säure sei HO, $C_{24}H_{15}S_2O_9$ (die Bildung erfolge entsprechend der Gleichung: $C_{20}H_{14}O_2 + 2[HO, SO_3] + HO, C_4H_3O_3 = HO, C_{24}H_{15}S_2O_9 + 4 HO$), und bilde mit Basen in Wasser und in Alkohol lösliche und krystallisirbare Salze, die bei 110° ohne Zersetzung wasserfrei werden, bei dem Kochen ihrer wässerigen Lösung aber unter Ausstofsung des Geruchs nach Essigsäure sich zersetzen.

Das dem Phenol $C_{12}H_6O_2$ homologe Thymol $C_{20}H_{14}O_2$ liefert denen des ersteren Körpers entsprechende Nitro-Substitutionsproducte. Bei directer Behandlung des Thymols

Thymianöl. mit verdünnter oder concentrirter Salpetersäure ist die Einwirkung stets lebhaft und unregelmäfsig, und es bilden sich immer harzartige Producte und viel Oxalsäure. Setzt man hingegen Salpetersäure tropfenweise zu einer wässerigen Lösung von Sulfothyminsäure oder einem Salze derselben, so erwärmt sich die Mischung ein wenig und es scheidet sich *Dinitrothyminsäure* $C_{20}H_{12}N_2O_{10}$ als ein röthliches, bald erstarrendes Oel aus. Dieser Körper schmilzt bei 55°, ist wenig löslich in Wasser, nach allen Verhältnissen löslich in Alkohol und in Aether, aus welchen Lösungen er sich im flüssigen Zustande ausscheidet. Die Dinitrothyminsäure giebt Salze, welche in seideartigen Nadeln krystallisiren, in Wasser wenig löslich sind, sehr starkes färbendes Vermögen besitzen, und sich gegen 150° unter schwacher Explosion zersetzen; das Kalisalz ist im wasserhaltigen Zustande orangegelb, im wasserfreien rubinroth; der Oxydgehalt des Bleisalzes entsprach der Formel PbO, $C_{20}H_{11}N_2O_9$. — Wird einer Lösung von Dinitrothyminsäure in concentrirter Schwefelsäure allmälig, unter Vermeidung stärkerer Erhitzung, Salpetersäure zugesetzt und die Flüssigkeit dann mit Wasser verdünnt, so scheidet sich *Trinitrothyminsäure* $C_{20}H_{11}N_3O_{14}$ in gelblichweifsen Flocken ab; durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser wird sie in citrongelben Nadeln erhalten. Sie ist etwas löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Sie beginnt bei 111° zu schmelzen und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen plötzlich. Ihre Salze sind löslicher als die der Dinitrothyminsäure, heller gelb oder orangegelb; sie zersetzen sich alle bei 150° mit Explosion; die Lösung des Kalisalzes fällt die Lösungen der Salze von Blei-, Silber-, Quecksilberoxyd u. a.; der Oxydgehalt des Bleisalzes entsprach der Formel PbO, $C_{20}H_{10}N_3O_{13}$. Die Dinitro- und die Trinitrothyminsäure ätherificiren sich leicht bei dem Erhitzen mit einer Mischung von Alkohol und Schwefelsäure; die so entstehenden Aetherarten sind bei gewöhnlicher Temperatur fest.

Ueber die Einwirkung des Chlors auf Thymol giebt

Thymianöl.

Lallemand jetzt Folgendes an. Trockenes Chlorgas wirkt auf Thymol im diffusen Licht sehr lebhaft ein; die Masse wird flüssig, nimmt weinrothe Färbung an, die dann wieder allmälig verschwindet, und Chlorwasserstoff entwickelt sich. Vermeidet man zu starke Erhitzung und unterbricht die Einwirkung des Chlors, wenn das Thymol um ⅔ seines Gewichts zugenommen hat, so erfüllt sich manchmal die Masse dann mit gelblichen Nadeln (häufig bleibt sie flüssig), welche ausgepreſst und aus Aether-Alkohol umkrystallisirt citrongelbe schief-rhombische Prismen geben. Diese Verbindung ist *dreifach-gechlortes Thymol* $C_{20}H_{11}Cl_3O_2$. Letzteres ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, schmilzt bei 61° und zersetzt sich gegen 180°. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es bei 100° zu einem farblosen, bei dem Erkalten erstarrenden Oel umgewandelt; dieses Zersetzungsproduct, durch Auspressen, Lösen in wässerigem Kali und Ausfällen mittelst Salzsäure gereinigt, bilde dann seideglänzende weiſse Flocken, die bei 45° schmelzen, gegen 250° ohne Zersetzung überdestilliren und auch in der Zusammensetzung mit dem dreifach-gechlorten Phenol übereinstimmen. — Wirkt das Chlor bei etwas starkem diffusem Licht länger ein, so entsteht ein röthlich-gelbes sehr zähes Oel, in welchem sich mit der Zeit harte farblose Krystalle bilden, die durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt werden. Diese Verbindung ist *fünffach-gechlortes Thymol*, $C_{20}H_9Cl_5O_2$; sie hat dieselbe Krystallform wie das dreifach-gechlorte Thymol, schmilzt bei 98° und zersetzt sich gegen 200° unter Entwickelung von Chlorwasserstoff und einem Kohlenwasserstoff in der S. 620 angegebenen Weise. — Das Brom wirkt auf das Thymol wie das Chlor ein; bei Einwirkung im Sonnenlicht wird das Thymol zu einer weiſsen festen Masse, dem *fünffach-gebromten Thymol*, welches aus Aether umkrystallisirt werden kann, erst bei ziemlich hoher Temperatur schmilzt und sich dann unter Entwickelung von Chlorwasserstoff, ohne Beimischung eines Kohlenwasserstoffs, zersetzt.

Thymianöl.

Bei der Zersetzung des fünffach-gechlorten Thymols durch Erhitzen entwickelt sich neben Chlorwasserstoff Propylengas C_6H_6 (1), und zur Darstellung dieses Gases empfiehlt Lallemand, überschüssiges Chlor zu Thymol in etwas lebhaftem diffusem Lichte zu leiten, das Product noch einige Stunden lang dem Lichte ausgesetzt zu lassen damit sich die Einwirkung vollende, das so erhaltene unreine fünffach-gechlorte Thymol zu destilliren, und das Gas über Wasser, zur Abscheidung des beigemischten Chlorwasserstoffs, aufzufangen; bei Anwendung von 5 bis 6 Grm. Thymol erhalte man auf diese Art 1 Liter Propylengas. Gegen das Ende der Destillation nimmt die Menge des auftretenden Chlorwasserstoffes zu, dann entwickelt sich nur dieser und zugleich verdichten sich feste und flüssige Substanzen; zuletzt, wenn der Rückstand in der Retorte sich aufbläht und verkohlt, sind dem Chlorwasserstoff wieder brennbare Gase, Kohlenoxyd und wenig Sumpfgas, beigemengt. Der sich hierbei in dem Hals der Retorte verdichtende feste Körper wird von Lallemand als *dreifach-gechlortes Benzinol* oder *dreifach-gechlortes Toluenol* bezeichnet; er schmilzt bei 96°, siedet ohne Zersetzung bei 270°, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether, und scheidet sich aus diesen Lösungen in Krystallen ab; er löst sich in

(1) In der S. 616 angeführten ausführlicheren Abhandlung berichtigte Lallemand die bezüglich dieses Gases in der S. 615 unter (2) angeführten vorläufigen Mittheilung gemachten unrichtigen Angaben. Lallemand hatte nämlich hier zuerst angegeben, dieses Gas sei ein als *Diformen* (Biformen) bezeichneter Kohlenwasserstoff C_4H_8, welcher mit Chlor und Brom flüssige Verbindungen $C_4H_8Cl_2$ (bei 102° siedend) und $C_4H_8Br_2$ (bei 141° siedend) gebe, die durch alkoholische Kalilösung zu C_4H_7Cl (bei 50° siedend) und C_4H_7Br (bei 75° siedend) werden. Mit Jod gebe das Diformen eine Verbindung $C_4H_8J_2$, und diese werde durch Silberoxyd bei Gegenwart von Wasser zu *Dimethylalkohol* $C_4H_8O_2$, und auch eine Reihe von dem letzteren sich ableitender Verbindungen wurden beschrieben. Nach der späteren Berichtigung sind jene Flüssigkeiten $C_6H_6Cl_2$ und $C_6H_6Br_2$, C_6H_5Cl und C_6H_5Br; die meisten der zuerst beschriebenen neuen Verbindungen bleiben jetzt unbesprochen.

Thymianöl.

wässerigem Kali und wird durch Säuren in seideglänzenden Flocken gefällt; er ergab die Zusammensetzung $C_{14}H_5Cl_3O_2$; seine Verbindungen mit Kali und mit Ammoniak sind krystallisirbar. Die zugleich sich verdichtende Flüssigkeit, durch wässeriges Kali von dem aufgelösten festen Körper befreit, siede bei 265° und habe die Zusammensetzung des zweifach-gechlorten Cumols $C_{18}H_{10}Cl_2$. — Bei einem Versuch mit reinem fünffach-gechlorten Thymol sei an der Stelle von $C_{14}H_5Cl_3O_2$ das *vierfach-gechlorte Toluenol* $C_{14}H_4Cl_4O_2$ erhalten worden, ein aus Alkohol in seideartigen Nadeln krystallisirender, bei 150° schmelzender Körper. Die Erklärung der Zersetzung des fünffach-gechlorten Thymols beim Erhitzen versucht Lallemand durch die Gleichungen:

$$2\ C_{20}H_9Cl_5O_2 = C_{14}H_5Cl_3O_2 + C_6H_6 + 7\ ClH + 2\ CO + 18\ C;$$
$$2\ C_{20}H_9Cl_5O_2 = C_{14}H_4Cl_4O_2 + C_6H_6 + 6\ ClH + CH_2 + 2\ CO + 17\ C.$$

Bezüglich des durch Einwirkung oxydirender Agentien auf das Thymol entstehenden Thymoïls und des daraus sich bildenden Thymoïlols fügen wir dem früher Mitgetheilten (1) noch folgende neuere Angaben Lallemand's hinzu. Das *Thymoïlol* $C_{24}H_{18}O_4$ schmilzt bei 145° und siedet ohne Zersetzung bei 290°. — Das *Thymoïl* $C_{24}H_{16}O_4$ absorbirt im geschmolzenen Zustande langsam Ammoniakgas und wird zu dunkelrothem, in Alkohol löslichem, unkrystallisirbarem, in der Kälte sprödem, bei 100° erweichendem *Thymoïlamid* $C_{24}H_{17}NO_2$. Das Thymoïl löst sich, mit wässerigem Kali und Luft geschüttelt, unter braunrother Färbung auf; nach dem Sättigen des Kali's mit Kohlensäure und Eindampfen zur Trockene zieht wasserfreier Alkohol aus dem Rückstand das Kalisalz der *Thymoïlsäure* aus, welche durch Salzsäure in schmutziggelben, in Wasser sehr wenig löslichen Flocken gefällt wird, unkrystallisirbar ist, mit Basen in Wasser lösliche Salze bildet (nur das Blei- und das

(1) Vgl. Jahresber. f. 1854, 592.

Silbersalz sind unlöslich); das Bleisalz ergab einen der Formel $3\,PbO, C_{48}H_{28}O_{16}$ entsprechenden Oxydgehalt, und Lallemand erklärt die Bildung der Thymoïlsäure durch die Gleichung : $2\,C_{24}H_{16}O_4 + 12\,O = 3\,HO, C_{48}H_{28}O_{16} + HO$. Das Thymoïl färbt sich am Licht bald roth; in einer zugeschmolzenen Röhre den Sonnenstrahlen während einiger Tage ausgesetzt, wurde es schwarz, und bei dem Auswaschen dieser schwarzen Masse mit Alkohol lösten sich Thymoïlol und Thymeïd, und es blieb eine geringe Menge eines citrongelben krystallinischen Pulvers, das in Wasser, in Alkohol und in Alkalien unlöslich, in Aether nur wenig löslich war, bei 190° ohne Zersetzung schmolz und die Zusammensetzung $C_{24}H_{16}O_6$ ergab.

Oel von Ptychotis ajowan.

Als identisch mit dem Thymol ist das Stearopten aus dem flüchtigen Oele von *Ptychotis ajowan*, einer ostindischen, zu den Umbelliferen gehörigen Pflanze, erkannt worden. Dieses Oel wurde von Haines und von Stenhouse untersucht.

Nach Haines (1) ist das nach Thymian riechende Oel, wie es in Ostindien verkauft wird, mit einem fetten Oel versetzt. Durch Destillation mit Wasser wurde daraus ein flüchtiges Oel (etwa 1/4 des Volums des rohen Oels betragend) erhalten, dessen Siedepunkt bei der Rectification von 177 bis 232° stieg. Durch wiederholte fractionirte Destillation wurde ein bei 178° und ein bei 227 bis 232° siedender Antheil isolirt. Der flüchtigere Bestandtheil war eine farblose, nicht mehr nach Thymian riechende Flüssigkeit, die nach dem Digeriren mit Chlorcalcium und Rectificiren über Natronhydrat den Siedepunkt 175° und die Zusammensetzung des Cymols, $C_{20}H_{14}$, ergab (vgl. S. 624). Die bei 227 bis 232° übergegangene Substanz war eine gelbliche, wie das rohe Oel von *Ptychotis ajowan* riechende Flüssigkeit, welche auch

(1) Chem. Soc. Qu. J. VIII, 289; J. pr. Chem. LXVIII, 430; Chem. Centr. 1856, 593; Instit. 1856, 291.

Oel von Ptychotis ajowan.

bei längerem Stehen nicht fest wurde, aber auf Zusatz einer kleinen Menge des Stearoptens (welches als Ajowa-Blüthe in Ostindien käuflich ist) bald zu einer krystallinischen, mit gelbem Oel getränkten Masse wurde. Die Krystalle riechen, durch Auspressen zwischen Fliefspapier gereinigt, stark nach Thymian; sie schmecken brennend; sie sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen; sie schmelzen bei 53° zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei 226° zu sieden beginnt und bei 231° unzersetzt überdestillirt; das Destillat bleibt lange flüssig, zeigt bei 25°,5 des spec. Gew. 0,939, erstarrt in Berührung mit festem Stearopten sogleich krystallinisch. Haines fand für das krystallisirte Stearopten die Zusammensetzung des Thymols, $C_{20}H_{14}O_2$, und betrachtet es als mit diesem identisch. Es glückte ihm indessen nicht, es mit Alkalien zu verbinden; durch die Behandlung desselben mit Schwefelsäure erhielt er eine gepaarte Schwefelsäure, die im krystallinischen Zustande erhalten werden konnte und ein lösliches Barytsalz gab; durch die Behandlung mit heifser Salpetersäure erhielt er ein gelbes Harz; ein Krystall des Stearoptens brachte in Salpetersalzsäure eine grüne, dann in Braun übergehende Färbung hervor und wurde zu einem Harz.

Stenhouse (1) untersuchte eine nicht mit fettem Oel versetzte Probe des Oels von Ptychotis ajowan. Er theilt mit, dafs dieses durch Destillation der Samenkörner der Pflanzen mit Wasser erhalten wird und 5 bis 6 pC. von dem Gewicht der Samen beträgt. Das von ihm untersuchte hellbraune, angenehm riechende, bei 12° das spec. Gew. 0,896 zeigende Oel schied, bei niedriger Temperatur in offenen Schalen stehen gelassen, Krystalle des Stearoptens aus; bei der Rectification stieg der Siedepunkt von 160 bis

(1) Ann. Ch. Pharm. XCVIII, 307; im Ausz. Chem. Soc. Qu. J. IX, 234; Phil. Mag. [4] XII, 68; Chem. Gaz. 1856, 89.

Oel von Ptychotis ajowan.

220°, das bei der letzteren Temperatur Uebergehende und das dann noch Rückständige erstarrte krystallinisch. Aus dem flüchtigeren Theile des Destillats wurde durch fractionirte Destillation, Behandeln mit Chlorcalcium, Aetzkali und Kalium und nochmalige Rectification der in dem Oel enthaltene Kohlenwasserstoff als eine farblose, stechend aromatisch riechende, bei 172° siedende und bei 12° das spec. Gew. 0,854 zeigende Flüssigkeit erhalten, deren Zusammensetzung sich gleich der des Terpentinöls, $C_{20}H_{16}$, ergab (vgl. S. 622); durch Behandlung dieses Kohlenwasserstoffs mit Chlorwasserstoff wurde keine krystallinische, sondern eine braune leichtbewegliche Flüssigkeit erhalten. Das Stearopten krystallisirt aus dem rohen Ajowan-Oel nach W. H. Miller's Bestimmung in rhomboëdrischen Krystallen, $+ R . - \frac{1}{2} R . \infty P 2$ (R : R in den Endkanten = 81° 22'; Spaltbarkeit parallel R), aus der Lösung in Alkohol in monoklinometrisch erscheinenden Krystallen, sofern an den vorhergehenden Formen 2 sich parallele Rhomboëderflächen sehr vergröfsert und die Krystalle zwischen ihnen dünn tafelförmig sind. Das aus dem rohen Oel krystallisirte Stearopten schmilzt bei 44° und hat das spec. Gew. 1,0285 und die Zusammensetzung des Thymols $C_{20}H_{14}O_2$; es destillirt bei etwa 222°, und die in dem Destillat enthaltenen Krystalle schmolzen theilweise bei 42° und ergaben weniger Kohlenstoff als der eben angeführten Formel entspricht (1). Auch Stenhouse beobachtete die bei Einwirkung der Schwefelsäure auf das Stearopten eintretende Bildung einer krystallisirbaren gepaarten Schwefelsäure; durch Einwirkung von Salpetersäure erhielt er eine nicht näher untersuchte farblose krystallisirbare Säure. Er hält gleichfalls das Stearopten für identisch mit Lallemand's Thymol (2), und

(1) In einer früheren Untersuchung dieses Stearoptens (Jahresber. f. 1854, 596) hatte Stenhouse dafür die Formel $C_{44}H_{34}O_{10}$ angenommen. — (2) Mit diesem ist auch, wie Gerhardt (Traité de chimie organique III, 610) erinnert, das von Arppe (Ann. Ch. Pharm. LII, 41; Berzelius' Jahresber. XXVII, 451) in dem Monarda-Oel gefundene Stearopten identisch.

fand auch, dafs das Stearopten bei der Destillation mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure eine Substanz von den Eigenschaften des von Lallemand beschriebenen Thymoïls giebt; doch macht er aufmerksam darauf, dafs das Stearopten aus dem Ajowan-Oel aus der alkoholischen Lösung durch Wasser im flüssigen Zustande ausgefällt wird, und dafs Kali es nicht auflöst, sondern es nur den flüssigen Zustand annehmen läfst.

Campher aus Krapp-Fuselöl.

Jeanjean (1) untersuchte das Fuselöl, welches den durch Gährung der in der Krappwurzel enthaltenen zuckerartigen Substanzen bereiteten Weingeist begleitet, und die darin enthaltene Campherart. Dieses Fuselöl ist specifisch leichter als Wasser; es scheidet mit der Zeit krystallinische Blättchen aus, welche aus der sogleich zu besprechenden Campherart bestehen. Es giebt bei der Destillation bis zu 230° flüssige Destillationsproducte, darunter verschiedene Alkoholarten (namentlich Amylalkohol) und einen wie das Krapp-Fuselöl riechenden Kohlenwasserstoff von 160° Siedepunkt, der Zusammensetzung $C_{20}H_{16}$ und der Dampfdichte 4,85; über 230° giebt es ein weifses Sublimat und auch der Rückstand giebt, wenn man ihn dann erkalten läfst, farrenkrautähnliche Krystalle. Das über 230° Sublimirte ist nach dem Auspressen, Waschen mit Wasser und wiederholtem Umkrystallisiren aus Aether ein weifses, an Pfeffer und zugleich an gewöhnlichen Campher erinnernd riechendes weifses Pulver von der Zusammensetzung des Borneols, $C_{20}H_{18}O_2$. Von dem Borneol unterscheidet sich aber die neue Campherart dadurch, dafs sie in alkoholischer Lösung die Polarisationsebene des Lichtes nicht wie jenes nach rechts, sondern nach links ablenkt. Durch siedende Salpetersäure wird sie zu einer mit dem gewöhnlichen Campher gleich zusammengesetzten Substanz, welche aber die Polari-

(1) Compt. rend. XLII, 857; XLIII, 103; Instit. 1856, 176. 260; J. pr. Chem. LXIX, 204; Ann. Ch. Pharm. CI, 94; Chem. Centr. 1856, 575. 672.

sationsebene des Lichtes eben so stark nach links dreht (1), wie der gewöhnliche Campher der Laurineen nach rechts. Die neue Campherart $C_{20}H_{18}O_2$ löst sich nur wenig in Wasser, leicht in gewöhnlicher Essigsäure und auch in Alkohol und Aether; über Chlorzink oder wasserfreie Phosphorsäure destillirt giebt sie einen zugleich an Citronöl und Bergamottöl erinnernd riechenden Kohlenwasserstoff.

Stearopten aus Ledum palustre

Grafsmann (2) hatte bei der Destillation von Ledum palustre aufser flüchtigem Oel auch ein Stearopten erhalten, welches jetzt von Buchner (3) untersucht worden ist. Dasselbe roch nach dem Umkrystallisiren aus Aether nur noch schwach nach der Pflanze; es bildet feine Prismen, läfst sich unzersetzt sublimiren, ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether; für seine Zusammensetzung giebt Buchner die Formel $C_{50}H_{43}O_3 = 5\ C_{10}H_8 + 3\ HO$.

Cumarin.

Wie Wöhler (4) mittheilt, läfst sich nach Göfsmann's Erfahrung das Cumarin am Zweckmäfsigsten darstellen durch längeres Erhitzen der fein zerschnittenen Tonkabohnen mit etwa dem gleichen Volum 80 procentigen Alkohols bis nahe zum Sieden, Abfiltriren der Flüssigkeit und nochmaliges Behandeln des Rückstands in derselben Weise, Abdestilliren von Alkohol aus den vereinigten Auszügen bis der Rückstand sich zu trüben anfängt, Versetzen desselben mit dem 4 fachen Volum Wasser, wo das Cumarin krystallinisch gefällt wird, Erhitzen zum Sieden und Filtriren durch ein mit Wasser befeuchtetes Filter, welches das mitgefällte Fett zurückhält; aus der erkaltenden Lösung krystallisirt reines Cumarin und die Mutterlauge giebt

(1) Frühere Angaben über optisch-linksdrehenden Campher vgl. im Jahresber. f. 1853, 480. — (2) Repert. Pharm. XXXVIII, 53; Berzelius' Jahresber. XII, 289. — (3) N. Repert. Pharm. XCVII, 1; Chem. Centr. 1856, 400; J. pharm. [3] XXIX, 318; Instit. 1857, 82. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCVIII, 66; J. pr. Chem. LXVIII, 192; Chem. Centr. 1856, 478.

weiter concentrirt noch etwas von demselben, das sich, wenn gefärbt, leicht mittelst Thierkohle reinigen läfst. 1 Pfund Tonkabohnen gab über 7 Grm. Cumarin.

Scharling (1) hat mehrere im Handel vorkommende Balsame untersucht.

Weifser Perubalsam.

Ueber den weifsen Perubalsam (2) theilt Scharling hauptsächlich auf die Herkunft desselben Bezügliches mit. Die Früchte von *Myroxylon Pereirae* Royle, durch deren Auspressen dieser Balsam gewonnen wird, geben bei der Destillation kein flüchtiges Oel, welches nur in sehr geringer Menge darin enthalten zu sein scheint; Weingeist zieht aus ihnen hauptsächlich Harz und fettes Oel aus. Scharling bestätigte, dafs der weifse Perubalsam von dem Tolubalsam verschieden ist; die mit dem ersteren angestellten Versuche gaben keine bestimmteren Resultate, welche Bestandtheile in ihm enthalten sind.

Tolubalsam.

Bei der Bearbeitung des Tolubalsams, welchen früher namentlich Fremy, Deville und E. Kopp (3) untersuchten, fand Scharling Folgendes. Der Balsam gab bei der Destillation mit Wasser unreines *Tolen*; durch fractionirte Destillation des Products, Behandeln des bei 163 bis 175° Uebergegangenen mit Kalihydrat, Trocknen der vom Kali abdestillirten Flüssigkeit mit Chlorcalcium, Rectificiren, Behandeln des bei 175° Uebergehenden mit Kalium und abermaliges Rectificiren wurde das Tolen als eine bei 170° siedende Flüssigkeit erhalten, für welche Scharling Deville's Formel $C_{12}H_9$ annimmt. Bei dem Kochen des Tolens mit Bleihyperoxyd und Kalilauge bildete sich eine harzartige Masse, aber keine Benzoësäure oder Zimmtsäure. An der Luft wird das Tolen langsam zu einer harzartigen Substanz, für welche (nach dem Lösen in Kalilauge und Fällen mit Salzsäure) Scharling die Zusammensetzung

(1) Ann. Ch. Pharm. XCVII, 68. 168; im Ausz. J. pr. Chem. LXVII, 420; Ann. ch. phys. [3] XLVII, 385. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 515. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 736.

Tolubalsam. $C_{12}H_9O_2$ annimmt. — Deville hatte im Tolubalsam aufser Zimmtsäure auch Benzoësäure gefunden, andere Chemiker nur die erstere Säure. Scharling bestätigt Deville's Angabe; er erhielt bei Einwirkung auf 170° erhitzter Wasserdämpfe auf Tolubalsam, welcher vorher durch Destillation mit Wasser vom Tolen befreit worden war, eine sich verflüchtigende Säure, die er als Benzoësäure erkannte, und auch durch wässeriges kohlens. Natron liefs sich aus dem Tolubalsam Benzoësäure neben Zimmtsäure ausziehen. — Cinnameïn und benzoës. Aethyl sind nach Scharling nicht Bestandtheile des Tolubalsams; die in diesem Balsam enthaltenen Harze geben aber mit Bimsstein gemischt und der trockenen Destillation unterworfen ein Destillat, welches aufser Toluol und Phenol auch eine Flüssigkeit enthält, die Scharling als im Wesentlichen aus benzoës. Methyl bestehend betrachtet; dasselbe Zersetzungsproduct entsteht auch bei Einwirkung auf 260° erhitzter Wasserdämpfe auf Tolubalsam. — Bezüglich der im Tolubalsam enthaltenen Harze bestätigte Scharling die Existenz des von E. Kopp beschriebenen Harzes $C_{36}H_{20}O_{10}$, aber er glaubt, dafs der von dem Letzteren angenommene harzartige Bestandtheil $C_{36}H_{19}O_8$ keine reine Substanz gewesen sei.

Flüssiger Storax. Aus dem vorher zur Gewinnung des Styrols mit Wasser destillirten Storax stellte Scharling das *Styracin* (1)

(1) Wie Wöhler (Ann. Ch. Pharm. XCIX, 376; J. pr. Chem. LXIX, 470; Chem. Centr. 1856, 785; Ann. ch. phys. [3] XLIX, 109) mittheilt, hat Göfsmann gefunden, dafs die Darstellung des Styracins aus Storax sehr erleichtert wird, wenn man den Storax mit dem 5- bis 6fachen Gewicht verdünnter Natronlauge macerirt oder höchstens bei 30° digerirt, bis das ungelöst Bleibende, Styracin, farblos geworden ist. Dieser Rückstand wird nach dem Auswaschen und Trocknen in mit etwas Aether versetztem Alkohol gelöst und nöthigenfalls mit etwas Thierkohle entfärbt; aus dieser Lösung krystallisirt nach einiger Zeit das Styracin farblos heraus. Aus der vom Styracin sich sehr leicht abfiltrirenden Natronlauge erhält man durch Destillation das Styrol und aus dem Rückstand in gewöhnlicher Weise die Zimmtsäure.

Flüssiger Storax.

in der Art dar, dafs er ihn wiederholt mit concentrirtem wässerigem kohlens. Natron auskochte, wobei die Zimmtsäure gelöst wurde und der Rückstand sich in ein schwereres dunkeles Harz und leichteres flüssiges Styracin trennte; letztere noch braun gefärbte Flüssigkeit wurde auf 180° erhitzt und durch eingeleitete ebenso stark erhitzte Wasserdämpfe überdestillirt; das so erhaltene, nach dem Trennen von beigemengtem Wasser klare aber noch etwas gelbliche Styracin zeigte als Flüssigkeit das spec. Gew. 1,085 bei 16,5, krystallisirte bei längerem Stehen in offenen Gefäfsen und liefs sich durch Umkrystallisiren aus Weingeist farblos erhalten. — Scharling hatte früher (1) angegeben, bei der Destillation des Storax mit Kali erhalte man ein mit der Flüssigkeit identisches Product, welche Simon (2) durch Zersetzung des Styracins mittelst Kali erhalten und als Styracon bezeichnet hatte; spätere Untersuchungen (3) hatten als das bei Zersetzung des Styracins durch Kali auftretende flüchtige Zersetzungsproduct das Styron ergeben. Scharling beharrt dabei, die als Styracon bezeichnete Flüssigkeit, welche nach dem Abdestilliren des Styrols aus dem flüssigen Storax durch Destillation desselben mit Aetzkali erhalten wird, als verschieden von dem Styron zu betrachten; zu verschiedenen Zeiten dargestelltes Styracon kochte bei 230°, hatte ein etwas gröfseres spec. Gew. als Wasser, zeigte nicht constante Zusammensetzung (im Mittel habe es 79,6 pC. Kohlenstoff und 8,5 Wasserstoff ergeben); es entwickelte übrigens wie das Styron bei Einwirkung von Platinschwarz den Geruch nach Zimmtöl.

Schwarzer Perubalsam.

Aus dem schwarzen Perubalsam hatte Fremy (4) eine als *Cinnameïn* bezeichnete ölige Flüssigkeit dargestellt, welche bei der Zersetzung durch Kali neben Zimmtsäure *Peruvin* gebe; später hatte E. Kopp (5) das Cinnameïn

(1) Jahresber. f. 1849, 449. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1849, 450. — (3) Jahresber. f. 1849, 452; f. 1850, 516. — (4) Ann. ch. phys. [2] LX, 180; Berzelius' Jahresber. XX, 396. — (5) Jahresber. f. 1849, 450.

Schwarzer Perubalsam.

als identisch mit dem Styracin und das Peruvin als identisch mit dem Styracon betrachtet. Scharling bestreitet, dafs diese Körper als identische zu betrachten seien. Das Cinnameïn, welches früher noch nicht im reinen Zustande dargestellt worden sei, bereitete er durch wiederholtes Auskochen von Perubalsam mit wässerigem kohlens. Natron und dann mit Wasser, wo Zimmtsäure ausgezogen wurde und der Rückstand zu einer festeren harzartigen Masse und einer gelbbraunen Flüssigkeit zerfiel, Erhitzen der letzteren auf 170° und Einleiten ebenso stark erhitzter Wasserdämpfe, wo das Cinnameïn überging. Das so dargestellte Cinnameïn war nach dem Entwässern mittelst Chlorcalciums eine farblose ölige Flüssigkeit von angenehmem Geruch, starkem Lichtbrechungsvermögen und 1,098 spec. Gew. bei 14°; unter Wasser wurde es theilweise zu Krystallen, die bei 12 bis 15° wieder schmolzen und sich aus der Lösung in Weingeist nicht wieder ausschieden; an der Luft blieb es lange Zeit unverändert; für seine Zusammensetzung giebt Scharling die Formel $C_{30}H_{18}O_4$. Durch Kochen dieses Cinnameïns mit Kali wurden zimmts. Kali und eine als Peruvin bezeichnete Flüssigkeit gebildet, die bei etwa 180° siedete und für welche Scharling die Formel $C_{12}H_9O_2$ giebt; er betrachtet dieses Peruvin als eine alkoholartige Substanz und das Cinnameïn als den zimmts. Aether desselben. — Bei der Bearbeitung einer anderen Probe Perubalsam erhielt Scharling an der Stelle des eben beschriebenen Cinnameïns eine Substanz von der Zusammensetzung $C_{32}H_{14}O_4$, und bei der Behandlung derselben mit Kali an der Stelle des eben besprochenen Peruvins eine Flüssigkeit, welche gröfstentheils bei 179° siedete und die Zusammensetzung des Benzylalkohols $C_{14}H_8O_2$ hatte, auch bei Einwirkung von Platinschwarz den Geruch nach Bittermandelöl entwickelte und bei längerer Einwirkung der Luft Benzoësäure bildete. — Bei der Destillation des Harzes des Perubalsams wurden Benzoësäure, eine wässerige und eine ölige Flüssigkeit erhalten. Letztere gab bei fractionirter Destil-

lation unter 175° ein Destillat, welches eine mit dem Styrol oder Cinnamol gleich zusammengesetzte, gegen 140° siedende und dabei auch theilweise in eine dem Metastyrol oder Metacinnamol ähnliche Substanz übergehende Flüssigkeit enthielt, die indefs doch von Scharling als verschieden von dem Styrol betrachtet wird; und gegen 250° ein Destillat, welches eine Methylverbindung enthielt. Bezüglich weiterer Einzelnheiten von Scharling's Untersuchung müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen.

Balsam von Dipterocarpus-Arten.

Ueber den dem Copaivabalsam ähnlichen Balsam, welcher von *Dipterocarpus turbinatus*, *D. costatus*, *D. alatus* und *D. incanus* in Ostindien erhalten und jetzt unter der Bezeichnung *Wood Oil* nach England gebracht wird, haben Hanbury (1) und Guibourt (2) Mittheilungen gemacht. Dieser Balsam ist etwas dickflüssiger als Olivenöl. Er zeigt das auffallende Verhalten, dafs er bei etwa 130° trübe und ganz consistent wird; nach dem Erkalten bildet er eine noch steifere Masse, die aber bei schwachem Erwärmen und Umrühren wieder den früheren Flüssigkeitszustand annimmt. Ueber die Bestandtheile dieser Balsamart ist noch Nichts Näheres bekannt geworden.

S. g. Gummi von Gardenia lucida.

Das s. g. Gummi von *Gardenia lucida* Roxb. (Decamalee-Gummi von Scinde) hat nach Stenhouse (3) im frischeren Zustande dicke Honigconsistenz und sehr unangenehmen Geruch, im älteren Zustande bildet es eine dunkelbraune schwächer riechende Masse. Aus seiner Auflösung in starkem Weingeist schieden sich dünne goldgelbe Krystalle einer als *Gardenin* bezeichneten, wahrscheinlich den indifferenten Harzen zuzurechnenden Substanz. Das Gardenin ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, auch

(1) Pharm. J. Trans. XV, 321; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 408; Chem. Centr. 1856, 210; J. pharm. [3] XXIX, 289. — (2) J. pharm. [3] XXX, 189. — (3) Chem. Gaz. 1856, 40; Chem. Soc. Qu. J. IX, 288; Phil. Mag. [4] XII, 64; Ann. Ch. Pharm. XCVIII, 316; J. pr. Chem. LXVIII, 38; Chem. Centr. 1856, 415; Instit. 1856, 371.

in Aether; durch Zusatz von Alkalien wird seine Löslichkeit nicht vergröfsert. Es löst sich etwas in heifser Salzsäure; durch kaltes Vitriolöl wird es unter rother Färbung gelöst und durch Wasser aus dieser Lösung anscheinend unverändert gefällt. Seine alkoholische Lösung giebt mit ammoniakalischem salpeters. Silberoxyd oder basischem essigs. Bleioxyd keinen Niederschlag. Bei Behandlung mit concentrirter Salpetersäure bildet sich Pikrinsäure, aber wie es scheint keine Oxalsäure. Zu einer genaueren Untersuchung und Analyse reichte das Material nicht aus.

Getah Lahoe.

Kaiser (1) hat einige Angaben gemacht über eine als *Getah Lahoe* bezeichnete, aus Ostindien gebrachte Substanz, welche man für eine Art Gutta Percha ausgeben wollte (2). Diese Substanz ist aschgrau, wachsartig, doch etwas härter und spröder als Wachs, von 0,963 spec. Gew. bei 16°, wird in lauwarmem Wasser klebrig und bildet nach dem Kneten und Trocknen an der Luft eine spröde graugrüne Masse. Sie schmilzt bei 61° unter Entwickelung von Wasserdampf und Ausscheidung eines schwarzen Pulvers zu einer klaren Flüssigkeit, die wachsartig erstarrt. Ueber Wasser geschmolzen ist sie klebrig; mit einem Dochte versehen brennt sie mit heller, stark rufsender Flamme. Sie ist unlöslich, auch beim Erhitzen, in Wasser und in wässerigem Weingeist; wasserfreier Weingeist entzieht ihr etwa 10 pC. eines klebrigen Bestandtheils; Aether löst sie bis auf 1 pC., und bei dem Verdunsten der Lösung scheidet sie sich als ein weifses wachsartiges Coagulum aus; leicht löslich ist die Substanz auch in Terpentinöl und rectificirtem Steinöl; durch Schwefelkohlenstoff wird sie ohne gelöst zu werden weifs und flockig. Mit dem gleichen Gewichte Schwefel zusammengeschmolzen bildet sie eine gelbbraune

(1) Aus d. Kunst- und Gewerbeblatt f. Bayern 1856, 109 in Chem. Centr. 1856, 477. — (2) Ueber eine ähnliche, als *Getah Malabeöya* bezeichnete Substanz vgl. Jahresber. f. 1850, 522.

plastische Masse. — Nach Bleekrode (1) kommt das Getah Lahoe aus Sumatra (die Pflanze, deren eingedickter Saft es ist, bezeichnet Blume als *Ficus cerifera*), schmilzt es bei 45 bis 50° zu einer syrupartigen Flüssigkeit und ist es bei 75° ganz flüssig. Alkohol löst es bei dem Sieden allerdings, und aus der braunen Lösung scheidet sich bei dem Erkalten ein weifses krystallinisches Pulver ab, das bei 55° schmilzt. Aetzende Alkalien wirken nicht darauf ein, bleichen es nur bei längerem Kochen. Bei der trockenen Destillation giebt es eine bei 37°,5 schmelzende krystallinische Substanz. Bleekrode betrachtet das Getah Lahoe als ein vegetabilisches Wachs.

Farbstoffe. Farbstoffe der Krappwurzel.

Nach E. M. Plessy und P. Schützenberger (2) nimmt die Löslichkeit des Alizarins in Wasser mit dem Erhitzen des letzteren in geschlossenen Gefäfsen über 200° sehr rasch zu; 100 Th. Wasser lösen bei 100° etwa 0,034, bei 150° 0,035, bei 200° 0,82, bei 225° 1,70, bei 250° 3,16 Th. Alizarin. Wird das aus dem Krapp mittelst Holzgeist dargestellte Extract mit der 10fachen Menge Wasser zusammen gerieben in einem geschlossenen Gefäfse auf 250° erhitzt, so ist nach dem Erkalten das Wasser mit Alizarinkrystallen erfüllt; die am Boden des Gefäfses zusammengeschmolzene Extractmasse giebt bei wiederholter Behandlung in derselben Weise eine neue Menge sehr reinen Alizarins.

Die Untersuchungen Schunck's über die Zersetzungen des Rubians durch Alkalien und durch Chlor, welche im vorhergehenden Jahresberichte, S. 665 ff., nach auszugsweisen Mittheilungen besprochen wurden, sind nun aus-

(1) Aus den Annales des sciences naturelles [4], Botanique, III, 330 in N. Jahrb. Pharm. VII, 182. — (2) Compt. rend. XLIII, 167; Dingl. pol. J. CXLII, 139; J. pr. Chem. LXX, 314.

führlicher veröffentlicht worden (1). Die wesentlichen Resultate finden sich in dem genannten Berichte bereits angegeben.

Farbstoff des Wau.

Chevreul (2) hatte aus dem Wau (*Reseda luteola*) einen gelben krystallisirbaren Farbstoff abgeschieden und als *Luteolin* bezeichnet. Diese Substanz ist nun von F. Moldenhauer (3) untersucht worden. Das Luteolin kann aus dem Wau durch Ausziehen mittelst Weingeist, Abdestilliren des Weingeists aus dem Extract, Auswaschen und Trocknen des aus dem wässerigen Rückstande Ausgeschiedenen, Ausziehen desselben mittelst Aether, Lösen des Abdampfrückstandes der ätherischen Lösung in Weingeist, Zusatz von viel Wasser, Erhitzen zum Kochen, heifs Filtriren und Erkaltenlassen des Filtrats erhalten werden; bezüglich der verschiedenen von Moldenhauer versuchten Verfahrungsweisen, das Luteolin in möglichst einfacher und ergiebiger Weise darzustellen, müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen. Durch Umkrystallisiren aus siedendem sehr verdünntem (1 bis 2 pC. Alkohol enthaltendem) Weingeist läfst es sich reinigen. Es krystallisirt aus dieser Lösung (auch aus der heifs gesättigten Lösung in verdünnter Schwefelsäure und Essigsäure) in kleinen strahlenförmig gruppirten vierseitigen Nadeln; es schmilzt über 320° unter theilweiser Zersetzung zu einer schwarzbraunen Masse; es ist bei vorsichtigem Erhitzen sublimirbar. Es ist geruchlos, schmeckt schwach bitterlich-adstringirend, löst sich in 14000 Th. kalten, 5000 Th. siedenden Wassers, 37 Th. Weingeist (von welcher Temperatur?) und 625 Th. Aether. Es röthet das Lackmuspapier schwach und geht mit Metalloxyden Verbindungen ein. Es löst sich in ätzenden und kohlens. Alkalien mit tiefgelber Farbe (bei dem Verdunsten der ammoniakalischen Lösung bleibt es rein zurück); in

(1) Phil. Mag. [4] XII, 200. 270; J. pr. Chem. LXX, 154. — (2) J. chim. méd. VI, 157; Berzelius' Jahresber. XI, 280. — (3) Ann. Ch. Pharm. C, 180; Dingl. pol. J. CXLIV, 71; J. pr. Chem. LXX, 428.

Farbstoff des Wau.

kalten verdünnten Säuren ist es schwer löslich, in kalter concentrirter Schwefelsäure unter rothgelber Färbung ziemlich leicht löslich und aus dieser Lösung durch Wasser wieder unverändert abscheidbar, in concentrirter Salzsäure wenig löslich, in warmer concentrirter Essigsäure ziemlich löslich, in kalter fast unlöslich. Verdünnte Salpetersäure wirkt erst bei dem Erwärmen auf das Luteolin verändernd ein; concentrirte Salpetersäure löst es unter tiefrother Färbung, bei längerem Kochen entfärbt sich die Lösung und enthält nun Oxalsäure. Das Luteolin giebt bei der Destillation mit chroms. Kali und Schwefelsäure Ameisensäure; es fällt die Leimlösung nicht; es giebt mit sehr verdünnter Eisenchloridlösung grüne, mit concentrirterer braunrothe Färbung. Es ist kein Glucosid. Die Resultate der Analysen des Luteolins von verschiedenen Bereitungen waren ausdrückbar durch $C_{40}H_{14}O_{6}$; über das wahre Aequivalentgewicht dieser Substanz gaben die Verbindungen mit Metalloxyden (heifse wässerige Luteolinlösung fällt schwefels. Kupferoxyd dunkelbraun, weingeistiges einfach-essigs. Bleioxyd gelb) keinen Aufschlufs.

Ueber Farbstoffe vgl. auch bei Färberei in dem Berichte über technische Chemie.

Rohrzucker.

Berthelot (1) hat die Löslichkeit des Kalks in Lösungen von Rohrzucker, Mannit und Glycerin, namentlich für verdünntere Lösungen, untersucht. Die Versuche wurden bei 5° angestellt. Columne I giebt das in 100 Cubikcentimeter Lösung enthaltene Gewicht Zucker oder Mannit oder Glycerin in Gramm; Columne II das Gewicht des Kalks,

(1) Ann. ch. phys. [3] XLVI, 178. Peligot's Versuche über die Löslichkeit des Kalks in concentrirteren Zuckerlösungen vgl. im Jahresber. f. 1851, 549.

Rohrzucker.

welcher in 100 CC. der mit Kalk gesättigten Flüssigkeit enthalten ist; Columne III das Mengenverhältnifs des Kalks und des Zuckers o. a., für die Summe = 100; Columne IV dasselbe Mengenverhältnifs, nach Abzug des von reinem Wasser gelösten Kalks (in 100 CC. Wasser lösen sich 0,148 Kalk):

I	II	III		IV		I	II	III		IV	
Zucker	Kalk	Kalk	Zucker	Kalk	Zucker	Mannit	Kalk	Kalk	Mannit	Kalk	Mannit
4,850	1,301	17,5	82,5	15,4	84,6	9,60	0,753	7,3	92,7	5,9	94,1
2,401	0,484	16,8	83,2	12,3	87,7	4,80	0,372	7,2	92,8	4,5	95,5
2,000	0,433	17,8	82,2	12,5	87,5	2,40	0,255	9,6	90,4	4,3	95,7
1,660	0,364	18,0	82,0	11,5	88,5	1,92	0,225	10,5	89,5	3,9	96,1
1,386	0,326	19,0	81,0	11,4	88,6	1,60	0,207	11,4	88,6	3,5	96,5
1,200	0,316	20,8	79,2	12,2	87,8	1,37	0,194	12,5	87,5	3,2	96,8
1,058	0,281	21,0	79,0	11,2	88,8	1,20	0,193	13,9	86,1	3,6	96,4
0,960	0,264	21,6	78,4	10,8	89,2	1,07	0,190	15,1	84,9	3,8	96,2
0,400	0,194	32,7	67,3	10,3	89,7	0,96	0,186	16,2	83,8	3,8	96,2
0,191	0,172	47,4	52,6	11,2	88,8	0,192	0,155	44,6	55,4	3,5	96,5
0,096	0,154	61,6	38,4			0,096	0,154	61,6	38,4		

I	II	III		IV	
Glycerin	Kalk	Kalk	Glycerin	Kalk	Glycerin
10,00	0,370	3,6	96,4	2,2	97,8
5,00	0,240	4,6	95,4	1,8	98,2
2,86	0,196	6,4	93,6	1,7	98,3
2,50	0,192	7,1	92,9	1,7	98,3
2,00	0,186	8,5	91,5	1,8	98,2
1,00	0,165	14,2	85,8	1,7	98,3

Berthelot schliefst, in den hinlänglich verdünnten Lösungen von Kalk in zuckerhaltigem Wasser stehe die Menge des Kalks, welche aufser dem durch reines Wasser gelösten Kalk neben dem Zucker in der Lösung enthalten ist, zu der des Zuckers in einem constanten Verhältnifs, und das letztere entspreche dem Aequivalentverhältnifs 2 CaO, 3 $C_{12}H_{11}O_{11}$ (letzteres fordert 9,8 Kalk auf 90,2 Zucker), und ebenso stehen die Mengen Kalk, welche in verdünnten Mannit- und Glycerinlösungen durch diese Substanzen in

Rohrzucker.

Lösung gehalten werden, zu den Quantitäten derselben in constanten Verhältnissen. Für concentrirtere Lösungen findet, bei den Lösungen von Kalk in wässeriger Zuckerlösung mindestens, ein solches constantes Verhältnifs nicht statt.

Ueber den aus dem Rohrzucker durch die Einwirkung schwacher Säuren entstehenden s. g. umgewandelten Zucker hatte Dubrunfaut schon früher (1) Angaben gemacht, nach welchen derselbe aus Traubenzucker und einem unkrystallisirbaren Zucker nach gleichen Aequivalentgewichten derselben besteht. Dubrunfaut hat jetzt (2) Anlafs genommen, an die Resultate dieser seiner früheren Untersuchungen noch einmal ausführlich zu erinnern; wir können auf das in den früheren Berichten Enthaltene verweisen, da die neue Mittheilung Dubrunfaut's dem Früheren Nichts Wesentliches hinzufügt.

P. J. van Kerkhoff (3) untersuchte die Einwirkung der Oxalsäure auf Rohrzucker. Bei dem Erhitzen gleicher Theile einer concentrirten Lösung von Hutzucker und gewöhnlicher krystallisirter Oxalsäure, oder gleicher Theile reiner Oxalsäure und Kandiszucker, die mit Wasser befeuchtet waren, destillirte mit Oxalsäure stark beladenes Wasser über; Ameisensäure und Kohlensäure bildeten sich nur in geringer Menge. Im Rückstand blieb eine humusartige Substanz als braune oder schwarzbraune Masse, die selbst von wässerigem Kali und von Schwefelsäure in der Hitze nur wenig angegriffen wurde, und ausgewaschen und bei 100 bis 140° getrocknet die Zusammensetzung $C_{24}H_{10}O_{10}$ ergab; van Kerckhoff betrachtet diese Substanz als dem von Mulder durch Einwirkung starker

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 792; f. 1849, 464. — (2) Compt. rend. XLII, 901; Instit. 1856, 260; J. pr. Chem. LXIX, 438. — (3) J. pr. Chem. LXIX, 48; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 847, wo W. Knop auf die Aehnlichkeit der oben erwähnten humusartigen Substanz mit Maumené's Caramelin (Jahresber. f. 1854, 745) hinweist.

Mineralsäuren auf Zucker dargestellten Humin am nächsten stehend.

Trauben-zucker; Stärkezucker.

Siegle (1) empfiehlt zur Darstellung von reinem Traubenzucker, Honig, welcher möglichst viel krystallinische Körner enthält, in dünnen Lagen auf trockene poröse Backsteine zu streichen, wo die braune Flüssigkeit eingesogen wird, und nach einigen Tagen den weifsen krystallinischen Rückstand in etwa der 8fachen Menge gewöhnlichen Weingeists in der Wärme zu lösen, nöthigenfalls die Lösung mit etwas Thierkohle zu behandeln, warm zu filtriren, und den auskrystallisirenden Traubenzucker zur Verjagung des anhängenden Weingeists über Schwefelsäure stehen zu lassen.

Biot (2) hat hervorgehoben, dafs man als Glucose mehrere im festen Zustand darstellbare und von dem Rohrzucker verschiedene Zuckerarten bezeichnet hat, welche nicht identisch sind, und dafs selbst, wenn man jene Benennung auf den aus Stärkmehl durch die Einwirkung von Säuren entstehenden Zucker beschränkt, damit nicht stets eine und dieselbe Zuckerart bezeichnet ist, da auch der auf diese Art erhaltene Zucker sehr verschiedene Eigenschaften, namentlich verschiedenes Rotationsvermögen haben kann.

Dafs auch eine und dieselbe Art Stärkezucker verschiedene Rotationsvermögen zeigen kann, je nachdem sie frisch in Wasser gelöst ist oder sich bereits einige Zeit in solcher Lösung befindet, hatte Dubrunfaut schon früher (3) gefunden. Dubrunfaut bemerkt jetzt (4) in Beziehung auf die Aenderung des Rotationsvermögens des in wässeriger Lösung enthaltenen Stärkezuckers, dafs sich aus der Verfolgung, wie das Rotationsvermögen mit der Zeit abnimmt, schliefsen lasse, im Moment der Lösung des Stärkezuckers

(1) J. pr. Chem. LXIX, 148; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 960. — (2) Compt. rend. XLII, 351; Instit. 1856, 92; J. pr. Chem. LXVIII, 429; Chem. Centr. 1856, 255. — (3) Compt. rend. XXIII, 42. — (4) In der S. 643 angef. Abhandl.

Trauben-zucker; Stärkezucker.

in Wasser sei sein Rotationsvermögen gerade doppelt so grofs, als wenn dasselbe nach der Abnahme constant geworden ist. Dafs der unveränderte Stärkezucker ein doppelt so grofses Rotationsvermögen habe, als der in wässeriger Lösung längere Zeit erhaltene, lasse sich auch an seiner Lösung in Holzgeist constatiren, in welcher er längere Zeit verweilen könne, ohne dafs das Rotationsvermögen abnehme.

Die Ursache dieser Abnahme des Rotationsvermögens des in wässerige Lösung gebrachten Trauben- oder Stärkezuckers aufzuklären, war der Gegenstand von Untersuchungen E. O. Erdmann's gewesen, welche wir in dem vorhergehenden Jahresberichte (1) besprachen. Erdmann discutirte hier zwei sich als mögliche darbietende Erklärungsweisen: dafs die Abnahme des Rotationsvermögens auf dem Uebergang des als $C_{12}H_{12}O_{12} + 2 HO$ sich zunächst lösenden Traubenzuckers in $C_{12}H_{12}O_{12}$ beruhe, und, dafs die den Traubenzucker zusammensetzenden Atome, je nach der Menge der gebundenen Wärme, sich zu krystallinischem oder zu amorphem Zucker zusammenlagern können, welcher letztere ein geringeres Rotationsvermögen habe und aus dem ersteren auch in der wässerigen Lösung entstehe; wir führten an, dafs Erdmann der letzteren Erklärungsweise den Vorzug gab. — Dafür, dafs die in der Lösung enthaltene Zuckerart mit geringerem Rotationsvermögen von der mit gröfserem Rotationsvermögen begabten durch die Menge der gebundenen Wärme verschieden sei, sprach sich seitdem auch Pasteur (2) aus. — Béchamp hingegen neigte zuerst (3) zu der anderen Erklärungsweise, die Abnahme des Rotationsvermögens des Stärkezuckers beruhe auf dem Verlust des Krystallwassers, wenn er sich in wässeriger Lösung befinde. Er fand (4), dafs im Was-

(1) Jahresber. f. 1855, 671. — (2) In der S. 645 angef. Abhandl. — (3) Compt. rend. XLII, 640. — (4) Vgl. Erdmann's Versuche im Jahresber. f. 1855, 672.

Traubenzucker; Stärkezucker.

serbad erhitzter Stärkezucker, welcher nun $C_{12}H_{12}O_{12}$ war, mit Wasser eine Lösung gab, die von Anfang an ein viel geringeres Rotationsvermögen zeigte, als eine mit krystallisirtem Stärkezucker frisch bereitete von gleicher Concentration, und dafs das Rotationsvermögen der ersteren Lösung constant und eben so grofs war, wie das der letzteren Lösung, wenn das Rotationsvermögen derselben bis zum Constantwerden abgenommen hatte. — Dubrunfaut (1) wendete gegen diese Betrachtungsweise ein, dafs der Trauben- oder Stärkezucker durch das Erhitzen nur dann eine sogleich bei dem Lösen in Wasser sich zeigende Verringerung des Rotationsvermögens erleidet, wenn er nicht nur von seinem Krystallwasser befreit, sondern zugleich auch geschmolzen wurde. Der Gehalt oder Verlust an Krystallwasser sei es nicht, was das gröfsere oder geringere Rotationsvermögen dieser Zuckerart bedinge, da dieselbe, durch vorsichtiges Erhitzen ohne zu schmelzen wasserfrei gemacht, bei der Lösung in Wasser noch das höhere Rotationsvermögen zeigt, welches dann bei dem Aufbewahren der Lösung allmälig zu dem niedrigeren wird, und da andererseits Traubenzucker, welcher zum Schmelzen gebracht war ohne sein Krystallwasser vollständig zu verlieren, doch das verringerte Rotationsvermögen schon in der frisch bereiteten Lösung zeigt. Dubrunfaut schlofs, in der wässerigen Lösung erleide der Traubenzucker dieselbe Umwandlung, wie bei dem Schmelzen. — Béchamp (2) bestätigte hierauf, dafs der Trauben- oder Stärkezucker entwässert werden kann ohne zu schmelzen. Werde Stärkezucker geradezu erhitzt, so schmelze er bei 70 bis 80°, nach vorgängigem Trocknen im leeren Raum über Schwefelsäure bei 90 bis 100°; erhalte man aber 3 bis 4 Grm. desselben zuerst während 2 Stunden bei 60° (wo das Krystallisationswasser schon weg zu gehen anfängt) in einem Strome trockener Luft,

(1) Compt. rend. XLII, 739; Instit. 1856, 161. — (2) Compt. rend. XLII, 896; J. pr. Chem. LXIX, 438.

Trauben-zucker; Stärkezucker.

so lasse sich die Substanz dann ohne zu schmelzen auf 80 und selbst auf 100° erwärmen und vollständig entwässern. Der ohne zu schmelzen entwässerte Stärkezucker zeigt in Wasser gelöst allerdings noch das höhere Rotationsvermögen und bei dem Aufbewahren der Lösung die Abnahme desselben, wie krystallisirter. Béchamp schliefst nun, der wasserfreie Stärkezucker $C_{12}H_{12}O_{12}$ existire in zwei verschiedenen Modificationen, einer bei 100° leicht schmelzenden, welche das geringere und zwar ein constantes Rotationsvermögen besitze und sich in Wasser ohne Krystallwasser zu binden auflöse, und einer bei 100° noch nicht schmelzenden, welche das gröfsere Rotationsvermögen besitze, sich in Wasser zunächst unter Bindung von 2 Aeq. HO löse, aber in der wässerigen Lösung mit der Zeit in die erstere Modification übergehe.

Die Verbindung des Traubenzuckers mit Chlornatrium war seit Kobell's (1) Untersuchung als rhomboëdrisch krystallisirend betrachtet worden. Pasteur (2) hatte später diese Krystalle als rhomboëdrisch aussehende Zusammenwachsungen rhombischer Krystalle gedeutet und seine Ansicht namentlich darauf gestützt, wie sich rechtwinkelig zur Hauptaxe des anscheinenden Rhomboëders geschliffene Platten dieser Krystalle im polarisirten Lichte verhalten. Schabus (3) hatte dann wieder dieselben (von ihm irrthümlich für Traubenzucker gehaltenen) Krystalle als rhomboëdrische bestimmt. Pasteur (4) hat nun wiederholt diesen Krystallen den Character von Verwachsungen rhombischer Individuen vindicirt, und nochmals an daraus geschnittenen Platten, wie auch Biot und Senarmont bestätigt fanden, diesen Character bestätigt gefunden; er hebt hervor, dafs, wenn diese Krystalle dem hexagonalen System wirklich angehörten, dies das erste Beispiel sein

(1) J. pr. Chem. XXVIII, 489. — (2) Jahresber. f. 1850, 534. — (3) Jahresber. f. 1854, 620. — (4) In der S. 645 angef. Abhandl.

Traubenzucker; Stärkezucker. würde, dafs eine noch in ihren Lösungen Rotationsvermögen zeigende Substanz optisch-einaxig krystallisire. Auch Kobell (1) fand bei neueren Untersuchungen die Angabe, dafs sich rechtwinkelig zur Hauptaxe des anscheinenden Rhomboëders geschliffene Platten im polarisirten Lichte anders verhalten, als dies für hexagonale Krystalle characteristisch ist, bestätigt; bei der stauroscopischen Untersuchung der Krystalle zeigte sich aber Mehreres mit der Annahme des hexagonalen Krystallsystems übereinstimmend. Kobell hebt noch hervor, dafs die Art des Vorkommens einzelner Flächen (namentlich der bei letzterer Annahme als ¼ R zu deutenden) nicht so sei, wie sie Pasteur bei seiner ersten Untersuchung beschrieben, sondern ganz den Symmetriegesetzen bei rhomboëdrischen Krystallen entsprechend, und er erinnert, dafs auch unzweifelhaft hexagonale Krystalle, namentlich Beryll und Amethyst, in rechtwinkelig zur Hauptaxe geschnittenen Platten im polarisirten Lichte manchmal Erscheinungen wie optisch-zweiaxige Krystalle geben. So bleibt es noch zweifelhaft, welchem Krystallsystem die Krystalle der Verbindung aus Traubenzucker und Chlornatrium angehören.

Milchzucker. In dem vorhergehenden Jahresberichte, S. 671 ff., wurde besprochen, dafs E. O. Erdmann die von Dubrunfaut an dem Traubenzucker beobachtete Eigenschaft, in frisch bereiteter Lösung ein stärkeres optisches Rotationsvermögen zu zeigen als in der vor einiger Zeit bereiteten, auch an dem Milchzucker wiedergefunden hat, und dafs Erdmann die Angabe, der Milchzucker werde durch längere Einwirwirkung verdünnter Säuren zu Traubenzucker umgewandelt, nicht bestätigt fand. Ueber denselben Gegenstand sind nun auch Untersuchungen von Dubrunfaut und von Pasteur bekannt geworden, welche Erdmann's Angaben bestätigen und dem über den Milchzucker bisher Vorliegenden Neues hinzufügen.

(1) In der S. 156 angef. Abhandl.

Milchzucker.

Nach Dubrunfaut (1) nimmt das Rotationsvermögen einer wässerigen Lösung von Milchzucker je nach der Concentration der Lösung und der Temperatur verschieden rasch ab; bei 0° geht die Abnahme nur sehr langsam, bei 100° augenblicklich vor sich. Im Moment der Lösung sei das Rotationsvermögen des Milchzuckers $^{8}/_{5}$ so grofs, als es gewöhnlich (für Milchzucker in Lösung, die einige Zeit gestanden hat und deren kleiner gewordenes Rotationsvermögen constant geworden ist) für diese Zuckerart angenommen wird. — Durch Umkrystallisiren gereinigter Milchzucker löst sich in Wasser unter Erwärmung. Die durch längere Berührung von Wasser mit überschüssigem Milchzucker bei 10° entstehende gesättigte Lösung hat das spec. Gew. 1,055 und enthält 14,55 pC. Milchzucker. Ueberläfst man eine solche Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung in trockener Luft, so beginnt sie erst dann Krystalle auszuscheiden, wenn sie das spec. Gew. 1,063 angenommen hat und 21,64 pC. Milchzucker enthält. — Dubrunfaut fand die Angaben Städeler's und Krause's (2) bestätigt, dafs der krystallisirte Milchzucker $C_{12}H_{12}O_{12}$, der bei 150° getrocknete $C_{12}H_{11}O_{11}$ ist. Er bezweifelt, dafs es Verbindungen gebe, welche Milchzucker mit der (in einer von Berzelius analysirten Bleioxyd-Verbindung angenommenen) Zusammensetzung $C_{12}H_{9}O_{9}$ enthalten. Ueber die Verbindungen, welche der Milchzucker mit Basen eingehen kann, theilt Dubrunfaut nur mit, dafs man solche, unveränderten und wieder abscheidbaren Milchzucker enthaltende Verbindungen erhalten kann, wenn man bei niedriger Temperatur operirt und die Base auf den Milchzucker nicht allzu lange einwirken läfst, und dafs die Verbindungen mit Kali und Natron auf 1 Aeq. Milchzucker 3, die lösliche Verbindung mit Kalk auf 1 Aeq. Milchzucker 1 Aeq. Basis enthalte. — Durch Erwärmen des Milchzuckers mit

(1) Compt. rend. XLII, 228; Instit. 1856, 61; J. pr. Chem. LXVIII, 422; Chem. Centr. 1856, 233. — (2) Jahresber. f. 1854, 746.

Milchzucker. sehr verdünnter Schwefelsäure wird sein Rotationsvermögen erhöht und er geht theilweise in eine gährungsfähige Zuckerart über. Die gröfste Menge der so sich bildenden gährungsfähigen Zuckerart fällt mit einer Erhöhung des Rotationsvermögens auf $\frac{13}{10}$ von der anfänglichen zusammen; bei der Gährung kann dann eine Menge Alkohol erhalten werden, welche 37 pC. von der ursprünglich angewendeten Menge Milchzucker entspricht, und in der vergohrenen Flüssigkeit ist eine die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts drehende, nicht gährungsfähige und von dem Milchzucker verschiedene Substanz enthalten. Wird die Einwirkung der Schwefelsäure über die eben angegebene Grenze fortgesetzt, so wird der gährungsfähige Zucker wieder verändert, ohne dafs in dem Rotationsvermögen sich eine erhebliche Abänderung zeigt. Die in der angegebenen Weise sich bildende gährungsfähige Zuckerart konnte weder warzenförmig noch deutlich krystallisirt erhalten werden; mit Salpetersäure giebt sie Schleimsäure. — Milchzucker für sich entwickelt bei Einwirkung von Hefe unter den für die Einleitung von Gährung günstigen Bedingungen bemerkbare Mengen Kohlensäure, welche indefs nur von dem Ferment herzurühren scheinen, da sich weder Alkohol bildet noch das Rotationsvermögen oder das spec. Gew. der Lösung sich wesentlich ändert. — Bei Einwirkung von Salpetersäure auf Milchzucker werde zuerst das Rotationsvermögen, wie bei Einwirkung von Schwefelsäure, auf $\frac{13}{10}$ von dem anfänglichen gesteigert, dann nehme es ab und bleibe eine Zeit lang = 0, dann nehme es etwas wieder nach Rechts zu, bis zu $\frac{1}{4}$ des anfänglichen, und bei noch weiterem Vorschreiten der Einwirkung verschwinde es; die Bildung der Schleimsäure begleite die erste Abnahme des Rotationsvermögens, das Auftreten der Oxalsäure die zweite (1).

(1) Dafs sich die Schleimsäure auch aus Gummi bildet, veranlafste Dubrunfaut, auch diesen Vorgang zu untersuchen. Das Gummi Se-

Milchzucker.

Auch nach Pasteur (1) ist die durch Einwirkung von Säuren auf den Milchzucker entstehende Zuckerart von dem Trauben- oder Stärkezucker verschieden; er bezeichnet sie als *Lactose*. Er fand, von Dubrunfaut abweichend, daſs diese Zuckerart viel leichter als der Traubenzucker krystallisirt, jedoch auch fast stets warzige Concretionen bildet; manchmal sind die kleinen Krystalle durchsichtig und deutlich genug, sie unter der Lupe als gerade, an den Enden zugeschärfte Prismen erkennen zu lassen; meistens sind es sechsseitige Tafeln mit zugerundeten Endflächen, so daſs sie von der Seite gesehen linsenförmig erscheinen. Auch der Traubenzucker krystallisirt nach Pasteur's Angabe in sechsseitigen Tafeln, deren Seitenflächen sich unter Winkeln schneiden, die von 120° nicht weit entfernt sind; aber die Traubenzuckerkrystalle sind nicht zugerundet und linsenförmig, auch weniger hart, zerbrechlicher und nicht so deutlich einzeln auftretend als die Krystalle der Lactose. Reine krystallisirte Lactose giebt mit Salpetersäure behandelt etwa die doppelte Menge Schleimsäure, als Milchzucker unter gleichen Umständen. Die Lactose dreht die Polarisationsebene des Lichtes sehr

negal dreht nach Biot's Beobachtungen die Polarisationsebene nach links, bei Einwirkung von Säuren aber nach rechts. Dubrunfaut fand, daſs bei der Einwirkung von Salpetersäure das Rotationsvermögen nach rechts während der Bildung der Schleimsäure abnimmt, daſs es dann nach links übergeht und zu dem anfänglichen des unveränderten Gummi's wird, dann, während sich Oxalsäure bildet, wieder abnimmt, ohne jedoch aufzuhören nach links gerichtet zu sein. In der Mutterlauge von der gebildeten Schleimsäure und Oxalsäure ist dann noch eine die Polarisationsebene nach links drehende Substanz enthalten. Dubrunfaut findet es wahrscheinlich, daſs bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Gummi wie auf Milchzucker sich die Schleimsäure aus einer und derselben optisch-rechtsdrehenden, die Oxalsäure hingegen sich bei Anwendung von Gummi aus einer optisch-linksdrehenden, bei Anwendung von Milchzucker aus einer optisch-rechtsdrehenden Substanz bilde. — (1) Compt. rend. XLII, 347; Instit. 1856, 91; J. pr. Chem. LXVIII, 427; Chem. Centr. 1856, 253.

Milchzucker. stark nach rechts, das Rotationsvermögen der wässerigen Lösung nimmt allmälig ab, ist aber noch nach 24 Stunden (wo es nun constant blieb) gröfser als das des Traubenzuckers. Die Lactose scheint mit Chlornatrium keine Verbindung zu geben; sie giebt bei der Gährung Kohlensäure und Alkohol, ohne dafs dabei eine andere Spaltung, Abscheidung eines nicht gährungsfähigen Bestandtheils z. B., sich zeigte.

Lieben (1) hat Untersuchungen über den Milchzucker angestellt, welche hauptsächlich die Einwirkung der Wärme auf diesen Körper zum Gegenstand haben. Der Schmelzpunkt des Milchzuckers war früher zu 130° angegeben worden; E. O. Erdmann (2) fand indessen, dafs derselbe für sich selbst bei 200° nicht schmilzt. Lieben versuchte Verschiedenes, den Schmelzpunkt des Milchzuckers festzustellen; am sichersten schien sich derselbe nach der von Pohl (3) angewendeten Methode zu 203°,5 zu ergeben. Bei dieser Temperatur hat der Milchzucker indessen bereits wesentliche Veränderungen erlitten. Lieben fand wie Städeler u. Krause und Dubrunfaut (vgl. S. 643), dafs der krystallisirte Milchzucker $C_{12}H_{12}O_{12}$, der bei 150° getrocknete $C_{12}H_{11}O_{11}$ ist (das Austreten des 1 Aeq. Wasser beginne schon bei 110° und vollende sich gegen 150° hin), und auch er bezweifelt, dafs es Verbindungen gebe, welche unveränderten Milchzucker mit geringerem Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt in sich enthalten. Bei 150 bis 165° beginnt der Milchzucker unter nur unerheblichem Gewichtsverluste sich gelb zu färben; bei 175° entsteht unter Entwickelung eines eigenthümlichen Geruchs ein brauner, noch immer ungeschmolzener Körper, während die Gewichtsabnahme etwa 13 pC. von dem Gewicht des bei 100° getrockneten Milchzuckers beträgt. Die durch längeres Erhitzen des

(1) Wien. Acad. Ber. XVIII, 180; J. pr. Chem. LXVIII, 407; Chem. Centr. 1856, 567. — (2) Jahresber. f. 1855, 678. — (3) Jahresber. f. 1851, 59.

Milchzucker.

Milchzuckers auf 170 bis 180° entstehende ungeschmolzene, wie die durch Schmelzen des Milchzuckers erhaltene Masse ist ein Gemenge von wasserfreiem Milchzucker $C_{12}H_{11}O_{11}$, einer als *Lactocaramel* bezeichneten Substanz $C_{12}H_{10}O_{10}$ und einem in Wasser unlöslichen Körper. Wird die durch mehrstündiges Erhitzen des Milchzuckers auf 180° erhaltene braune Masse gepulvert, durch Kochen mit Weingeist (wobei sie Syrupconsistenz annimmt) von anhängendem Zucker befreit, in Wasser gelöst, die Lösung von dem unlöslichen Körper abfiltrirt und eingedampft, so bleibt das Lactocaramel als eine dunkelbraune glänzende spröde Masse, die bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_{10}$ ergab. Diese Substanz löst sich leicht in Wasser, aus welcher Lösung sie durch Alkohol namentlich nach längerer Zeit gefällt wird; die wässerige Lösung reducirt mit Schwefelsäure versetztes chroms. Kali sehr rasch, giebt mit Barytwasser keinen Niederschlag, mit ammoniakalischem essigs. Bleioxyd einen kaffeebraunen, in Wasser und in Weingeist unlöslichen, in jeder Säure leicht löslichen Niederschlag (diese Bleioxydverbindung wurde nur mit kohlens. Bleioxyd verunreinigt erhalten); bei dem Zusatz einer Lösung von Lactocaramel zu einer (durch Mischen von Kupferchlorid mit einem bedeutenden Ueberschufs von concentrirter Kali- oder Natronlauge unter Vermeidung jeder Erhitzung dargestellten) alkalischen Lösung von Kupferoxyd erhält man einen bräunlich-grünen Niederschlag, unter der Luftpumpe getrocknet CuO, $C_{12}H_{11}O_{11}$, welcher bei 100° ohne die Farbe zu ändern 1 Aeq. Wasser verliert und bei 150° unter dunklerer Färbung zu CuO, $C_{12}H_{9}O_{9}$ wird. — Bei dem Erhitzen des Milchzuckers über 200° oder auch bei längerem Erhitzen auf 175° nimmt die Menge des Lactocaramels ab und die des erwähnten unlöslichen Körpers zu; letzterer scheint keine einfachere Substanz zu sein, sofern er sich in Kali, aufser bei längerer Einwirkung desselben, nur theilweise löst. — Eine in der Wärme gesättigte Lösung von Milchzucker, noch warm in Glasröhren eingeschmolzen,

Milchzucker. erkaltet darin, ohne Krystalle auszuscheiden, zu einer übersättigten Lösung. Der in wässeriger Lösung in Glasröhren eingeschmolzene Milchzucker blieb auch bei einjährigem Verweilen in der Lösung unverändert; in einer bei Luftzutritt aufbewahrten Milchzuckerlösung bildeten sich hingegen Schimmelpilze, die Flüssigkeit reagirte sauer und enthielt eine, von Lieben als Traubenzucker betrachtete Zuckerart.

C. Boedeker und C. Struckmann (1) untersuchten die Einwirkung von Kupferoxyd in alkalischer Lösung auf den Milchzucker. Wird der Milchzucker mit mehr Kupferoxyd, als er reduciren kann, und freiem Alkali erhitzt, so entsteht eine als *Gallactinsäure* bezeichnete Substanz; ist die Menge des Kupferoxyds im Gegentheil geringer, so entsteht neben der Gallactinsäure eine als *Pektolactinsäure* bezeichnete Substanz. Zur Darstellung dieser Substanzen wurden 200 Grm. Milchzucker und 1000 Grm. Kupfervitriol in warmem Wasser gelöst mit so viel Natronlauge versetzt, dafs der anfangs entstandene Niederschlag sich gröfstentheils wieder löste, nach kurzem Kochen noch 200 Grm. Kupfervitriol zugesetzt und weiter gekocht, die vom ausgeschiedenen Kupferoxydul und Kupferoxyd getrennte gelbe Flüssigkeit nach Zusatz von Schwefelsäure, bis die Reaction nur noch schwach alkalisch war, durch wiederholtes Concentriren und Krystallisirenlassen von dem gröfsten Theil des schwefels. Natrons befreit, dann mit Quarzsand gemengt bei 100° zur Trockene gebracht und der zerkleinerte Rückstand mit Alkohol ausgekocht (dieser löste nur Unwesentliches; ameisens. Salz ging nicht in Lösung über), dann in Wasser gelöst, die Lösung mit salpeters. und (um die Anhäufung gröfserer Mengen Salpetersäure in der Flüssigkeit zu vermeiden) essigs. Baryt gefällt, die vom Sand und schwefels. Baryt abfiltrirte

(1) Ann. Ch. Pharm. C, 264; im Ausz. J. pr. Chem. LXX, 414; aus Henle u. Pfeufer's Zeitschr. f. rat. Med., neue Folge, VIII, 198 in Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. XCIV, 158.

Flüssigkeit mit so viel essigs. Bleioxyd versetzt, bis der (zuerst durch Gehalt an huminartigen Substanzen, die durch Einwirkung der kochenden Natronlösung auf den Zucker bei Luftzutritt entstanden, braun gefärbte) Niederschlag weifs ausfiel, dann filtrirt und mit einfach-essigs. Bleioxyd das gallactins. Bleioxyd vollständig ausgefällt, und aus der von diesem Niederschlag getrennten Flüssigkeit durch Zusatz von basisch-essigs. Bleioxyd das pektolactins. Bleioxyd niedergeschlagen.

Milchzucker.

Die *Gallactinsäure* wurde aus dem ausgewaschenen und in Wasser suspendirten Bleisalz durch Schwefelwasserstoff ausgeschieden, zur Reinigung nochmals an Bleioxyd gebunden und davon wieder mittelst Schwefelwasserstoff abgeschieden. Sie blieb nach dem Verdunsten ihrer wässerigen Lösung als ein klarer gelber geruchloser Syrup zurück, welcher stark sauer schmeckt, mit Wasser und mit Alkohol nach jedem Verhältnifs mischbar ist, sich in Aether nicht löst und bei dem Erhitzen sich zersetzt. Ihre wässerige Lösung wird durch Kalkwasser erst, wenn die Flüssigkeit alkalisch wird, gefällt; sie wird durch Barytwasser, Chlorcalcium, Chlorbaryum, Chlorzink, schwefels. Kupferoxyd, Quecksilberchlorid, Eisenchlorid und salpeters. Silberoxyd nicht gefällt, giebt mit salpeters. Quecksilberoxyd und salpeters. Quecksilberoxydul flockige weifse Niederschläge, mit essigs. Eisenoxyd einen rothbraunen, mit neutralem und mit basischem essigs. Bleioxyd einen pulverigen weifsen Niederschlag; mit einer Lösung von weins. Kali, schwefels. Kupferoxyd und Aetznatron gekocht reducirt sie kein Kupferoxydul. Boedeker und Struckmann geben der freien Gallactinsäure, nach der Untersuchung ihrer Salze, die Formel 2 HO, $C_{14}H_{8}O_{7}$. Ihre Salze mit den Alkalien und mit Baryt sind in Wasser sehr leicht löslich und bleiben nach dem Verdunsten ihrer wässerigen Lösungen als durchsichtige bernsteingelbe hygroscopische Massen zurück; aus verdünnten wässerigen Lösungen werden sie durch Alkohol in weifsen, dann zu einem Firnifs zusammenbackenden Flo-

Milchzucker. cken gefällt. Die bei 120° getrockneten Salze ergaben die Zusammensetzung 2 RO, $C_{14}H_3O_7$; untersucht wurden das Kalk- (mit 3), das Bleioxyd- (mit 6) und das Quecksilberoxydsalz (mit 3 Aeq. Wasser, wenn über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet). Dafs die Gallactinsäure 2 HO, $C_{14}H_3O_7$ die Elemente von 3 HO weniger enthalte, als die Gallussäure 2 HO, $C_{14}H_6O_{10}$, liefs die erstere mit jenem Namen bezeichnen.

Die *Pektolactinsäure* (wegen ihrer Aehnlichkeit mit der Metapektinsäure so bezeichnet) ist der Gallactinsäure ganz ähnlich, auch im Verhalten gegen Lösungsmittel. Ihre wässerige Lösung wird durch Kalkwasser und Barytwasser nicht gefällt (die mit Kalkwasser neutralisirte Flüssigkeit wird durch Alkohol nicht, die mit Barytwasser neutralisirte wird durch Alkohol in weifsen, dann firnifsartig zusammenbackenden Flocken gefällt); sie wird durch die Chloride von Calcium, Baryum, Eisen und Quecksilber, die schwefels. Salze von Eisenoxydul und Kupferoxyd, die salpeters. Salze von Kobaltoxydul und Silberoxyd, durch Alaun und einfach-essigs. Bleioxyd nicht gefällt; durch essigs. Eisenoxyd wird sie flockig rothbraun, durch salpeters. Quecksilberoxydul oder salpeters. Quecksilberoxyd und durch basisch-essigs. Bleioxyd flockig weifs gefällt; sie reducirt aus einer Lösung von schwefels. Kupferoxyd, weins. Kali und Aetznatron bei dem Kochen Kupferoxydul, bei dem Kochen mit salpeters. Silberoxyd, wenn auch nur wenig Ammoniak zugesetzt wird, metallisches Silber. Die mit einem Alkali neutralisirte Säure giebt mit den Lösungen vieler schwerer Metalle Niederschläge. Bödeker und Struckmann geben der freien Säure die Formel 2 HO, $C_{16}H_6O_{10}$, dem über Schwefelsäure getrockneten Barytsalz die Formel 2 BaO, $C_{16}H_6O_{10}$ + 9 HO, dem durch Fällen von essigs. Eisenoxyd mit einer neutralen Lösung von pektolactins. Ammoniak erhaltenen rostbraunen Eisenoxydsalz nach dem Trocknen über Schwefelsäure die Formel 6 Fe_2O_3, $C_{16}H_6O_{10}$ + 14 HO (bei 120° werde dieses Salz wasserfrei). Die

Milchzucker.

Salze der Pektolactinsäure mit Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser leicht löslich, in Alkohol (mit Ausnahme des Kalksalzes) fast unlöslich; sie bleiben bei dem Verdunsten der wässerigen Lösungen als unkrystallinische bernsteingelbe Massen zurück.

Bödeker theilt Versuche mit, wonach das von Rigaud und von Städeler und Krause gefundene Resultat (1), daſs 1 Aeq. Milchzucker $C_{12}H_{12}O_{12}$ 7 Aeq. Kupferoxyd zu Oxydul zu reduciren vermöge, nicht genau sei; er kommt zu dem Schlusse, daſs 1 Aeq. Milchzucker nur $6^6/_7$ Aeq. Kupferoxyd, unter Aufnahme von $3^3/_7$ Aeq. Sauerstoff aus diesem, zu Oxydul zu reduciren vermöge, und erklärt dem entsprechend die Oxydation des Milchzuckers zu Gallactinsäure $C_{14}H_8O_8$:

$$7\ C_{12}H_{12}O_{12} + 24\ O = 6\ C_{14}H_8O_8 + 54\ HO,$$

und die des Milchzuckers zu Pektolactinsäure $C_{16}H_8O_{12}$, bei Einwirkung von weniger Kupferoxyd :

$$4\ C_{12}H_{12}O_{12} + 12\ O = 3\ C_{16}H_8O_{12} + 24\ HO.$$

Mannit.

Nach Luca (2) ist in den Früchten von *Cactus opuntia* neben gährungsfähigem Zucker auch Mannit enthalten. Phipson (3) bemerkt in Beziehung auf das Vorkommen des Mannits in Algen, daſs die Mannitbildung erst nach dem Absterben der Pflanze vor sich gehe, und er erklärt dieselbe als auf einer Desoxydation des Pflanzenschleims beruhend (Pflanzenschleim $C_{12}H_{10}O_{10}$ werde unter Aufnahme von 4 HO und Abgabe von 2 O zu $C_{12}H_{14}O_{12}$ und 2 O); auch in dem Saft von Phanerogamen bilde sich bei Gährungen der Mannit aus dem Pflanzenschleim, nicht aus dem Zucker.

In den vorhergehenden Jahresberichten (4) wurden einige Angaben Berthelot's über Verbindungen, welche

(1) Jahresber. f. 1854, 746. — (2) Cimento III, 407. — (3) Compt. rend. XLIII, 1056; im Ausz. Chem. Centr. 1857, 77. — (4) Jahresber. f. 1854, 627; f. 1855, 675 f.

Mannit. sich von dem Mannit ableiten, besprochen; es lagen damals über diese Untersuchungen nur vorläufige Mittheilungen vor. Berthelot hat später (1) auch die allgemeineren Betrachtungen, zu welchen ihm diese Untersuchungen Veranlassung gaben, auszugsweise mitgetheilt, und dann in einer ausführlicheren Abhandlung (2) sowohl die Einzelnheiten bezüglich jener Verbindungen als auch die allgemeineren Resultate veröffentlicht. Der letzteren Abhandlung folgen wir in der nachstehenden Berichterstattung.

Berthelot bespricht, in wiefern das Glycerin als ein alkoholartiger Körper betrachtet werden kann, und weiter, dafs die Zuckerarten sich dem Glycerin ähnlich verhalten in Beziehung auf ihre Neutralität, ihren Geschmack, die Löslichkeit in Wasser, die Zersetzungen durch die Wärme, durch Alkalien und durch Säuren, die Fähigkeit mit Säuren Verbindungen zu bilden u. s. w. Er theilt die Zuckerarten in zwei Klassen; zu der ersten rechnet er das Glycerin, den Mannit, das Dulcin, den Pinit, den Quercit, das Erythroglucin u. a., welche alle mehr Wasserstoff, als der Zusammensetzung eines s. g. Kohlehydrats entspricht, enthalten, im Ganzen ziemlich beständig sind, mehr oder weniger sich verflüchtigen lassen, eine Temperatur von 200 bis 250° ertragen und der Einwirkung von Säuren und Alkalien bei 100° widerstehen; zu der zweiten Klasse zählt er die direct oder indirect gährungsfähigen Zuckerarten und die damit isomeren nicht gährungsfähigen (das Sorbin und das Eucalyn z. B.), welche alle neben Kohlenstoff Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnifs wie im Wasser enthalten, bei einer Temperatur von 200° zerstört werden, durch starke Mineralsäuren bei 100° zersetzt und bei derselben Temperatur meistens auch bei Einwirkung der Alkalien verändert werden.

(1) Compt. rend. XLII, 1111; Instit. 1856, 205; Arch. ph. nat. XXXII, 333; J. pr. Chem. LXIX, 450; Chem. Centr. 1856, 625. — (2) Ann. ch. phys. [3] XLVII, 297.

Mannit.

Von den Verbindungen, welche diese zuckerartigen Substanzen mit Säuren bilden können, beschreibt Berthelot zunächst ausführlicher die des Mannits und er verbindet damit eine monographische Darstellung des überhaupt über diese Substanz Bekannten. Von seinen eigenen Beobachtungen führen wir an, dafs 100 Th. Wasser bei 18° 15,6, bei 23° 18,5 Th. Mannit lösen, dafs aber auch übersättigte wässerige Lösungen von Mannit sich bilden können; 100 Th. Alkohol von 0,8985 spec. Gew. lösen bei 15° 1,2, 100 Th. wasserfreier Alkohol bei 14° 0,07 Th. Mannit. Der Mannit schmilzt bei 160 bis 165° zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei dem Erkalten (sie kann bis 140° flüssig bleiben) krystallinisch erstarrt; bei längerem Schmelzen des Mannits sublimirt ein kleiner Theil desselben ohne Veränderung. Gegen 200° kommt der Mannit ins Sieden, wobei er sich etwas färbt und etwas Wasser entwickelt, theilweise zu Mannitan (vgl. S. 655) wird, dem gröfsten Theile nach aber unverändert bleibt; in zugeschmolzenen Röhren kann der Mannit selbst bis 250° erhitzt werden, ohne eine andere Veränderung zu erleiden, als dafs ein kleiner Theil desselben zu Mannitan wird. Bei noch stärkerer Erhitzung wird der Mannit unter Aufblähen und Verkohlung zersetzt; nur wenig unveränderter Mannit findet sich in den bei der Destillation desselben zuerst übergehenden Portionen. Kleine Mengen Mannit lassen sich auf Platinblech fast vollständig verflüchtigen. Doch verliert der Mannit bei mehrstündigem Erhitzen auf 120° nicht merklich an Gewicht. Er bleibt bei mehrstündigem Erhitzen mit Kali oder Baryt auf 100° unverändert; durch Ammoniak wird er auch bei längerer Einwirkung nicht gefärbt; auch nach vorgängigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wirkt er auf eine Kupferoxyd, Weinsäure und Kali enthaltende Flüssigkeit nicht reducirend ein. Seine wässerige Lösung löst Kalk in erheblicher Menge (vgl. S. 635 f.) zu einer Flüssigkeit, welche bei dem Kochen einen reichlichen, nach dem Erkalten sich langsam wieder lösenden Niederschlag ausscheidet. Wird Mannit

Mannit. mit concentrirter Schwefelsäure auf 100° erhitzt, so färbt er sich kaum und geht eine eigenthümliche Verbindung ein; selbst bei 100° absorbirt er Chlorwasserstoffgas nicht in merklicher Menge; mit concentrirter wässeriger Salzsäure während 2 Stunden gekocht bleibt er unverändert, aber bei mehrtägigem Kochen desselben mit rauchender Salzsäure bildet sich etwas Mannitan, und bei dem Erhitzen in verschlossenen Gefäfsen auf 100° läfst sich eine Verbindung des Mannits mit Salzsäure erhalten. Durch mehrstündiges Erhitzen des Mannits mit verschiedenen organischen Säuren in verschlossenen Gefäfsen auf 200 bis 250° lassen sich Verbindungen des Mannits mit diesen Säuren erhalten, welche den Fetten vergleichbar sind, und deren einige von Berthelot schon in seiner früheren vorläufigen Mittheilung erwähnt wurden; die Menge des unter diesen Umständen in Verbindung eingehenden Mannits ist niemals bedeutend (bei 100° bilden sich nur Spuren dieser Verbindungen); die Bildung dieser Verbindungen, welche unten ausführlicher besprochen sind, scheint schon in der Kälte bei Mitwirkung von Schwefelsäure eingeleitet werden zu können, aber die so sich bildenden Verbindungen enthalten stets auch Schwefelsäure. Bei dem Erhitzen mit Jodphosphor PJ_2 wird der Mannit mit Heftigkeit zersetzt, unter Bildung einer reichlichen Menge kohliger Substanz, einer Spur entzündbaren Gases und einer von dem Jodpropylen verschiedenen, dem Aceton ähnlich riechenden Flüssigkeit.

Berthelot nimmt die von Liebig für den Mannit gefundene Zusammensetzung, $C_{12}H_{14}O_{12}$ oder $C_6H_7O_6$, an; er bemerkt, dafs die letztere Formel alle Veränderungen des Mannits auszudrücken gestattet, und bedient sich ihrer für die Ableitung der Zersetzungsproducte des Mannits.

Durch Austreten der Elemente des Wassers entstehen aus dem Mannit zwei, als Mannitan (früher als wasserfreier Mannit; vgl. Jahresber. f. 1855, 676) und als Mannid bezeichnete Substanzen.

Mannit.

Das *Mannitan* $C_6H_6O_5$ wird erhalten durch Zersetzung der Verbindungen des Mannits mit Säuren mittelst Wasser, Alkohol, Säuren oder Alkalien; z. B. durch mehrstündiges Erhitzen der Verbindung aus Stearinsäure und Mannit mit Wasser auf 240° in zugeschmolzenen Röhren, Eindampfen der wässerigen Flüssigkeit im Wasserbad, Behandeln des Rückstands mit wasserfreiem Alkohol und Eindampfen der Lösung; oder durch Erhitzen der Verbindung aus Essigsäure und Mannit mit wässeriger Barytlösung auf 100° bis zu vollständiger Zersetzung, Neutralisiren des überschüssigen freien Baryts mit Schwefelsäure, Eindampfen des Filtrats im Wasserbad, Behandeln des Rückstands mit Alkohol, Trennen der Flüssigkeit vom essigs. Baryt, nochmaliges Eindampfen, und wiederholtes Behandeln des Rückstands mit wasserfreiem Alkohol und Abdampfen der Lösung; oder durch Zersetzen der Verbindung aus Buttersäure und Mannit mittelst Baryt, Eindampfen zur Trockene, Behandeln des Rückstands mit etwas überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, Ausziehen der Buttersäure mittelst Aether, Fällen der überschüssigen Schwefelsäure mittelst Baryt und des überschüssigen Baryts mittelst Kohlensäure, Eindampfen und Ausziehen des Mannitans aus dem Rückstand mittelst wasserfreien Alkohols; oder durch Zusatz von etwas rauchender Salzsäure zu der in wasserfreiem Alkohol gelösten Verbindung aus Benzoësäure und Mannit, Stehenlassen während 8 bis 10 Tagen bei gewöhnlicher Temperatur, Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser, Filtriren, Eindampfen im Wasserbad, Waschen des Abdampfrückstands mit Aether, Behandeln des Ungelösten mit feuchtem Silberoxyd, Filtriren, Abdampfen und Ausziehen des Rückstands mit wasserfreiem Alkohol. Das Mannitan kann auch erhalten werden durch Erhitzen des Mannits gegen 200°; bei dem Erhitzen von Mannit unter Umrühren mit einem Thermometer zeigte sich bei 180 bis 200° Aufwallen und Entwickelung von schwach riechendem Wasser, und Färbung der Masse; letztere wurde nach dem Erkal-

Mannit. ten in Wasser gelöst, durch Krystallisirenlassen eine grofse Menge unveränderten Mannits ausgeschieden, die letzten Mutterlaugen im Wasserbade zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit wasserfreiem Alkohol behandelt, eingedampft, bei 100° während einiger Stunden mit Bleioxyd behandelt, mit wasserfreiem Alkohol behandelt, aus der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit ein kleiner Bleigehalt mittelst Schwefelwasserstoff entfernt, das Filtrat wieder bei 100° zur Trockene gebracht, und aus dem Rückstand mittelst wasserfreien Alkohols Mannitan ausgezogen. Auch bei längerem Erhitzen des Mannits mit concentrirter Salzsäure oder einer Mischung von Salzsäure und Alkohol bildet sich etwas Mannitan. Letzteres ist eine neutrale, syrupartige, kaum flüssige, schwach süfs schmeckende Substanz; es ist schwer farblos zu erhalten; es ist unlöslich in Aether, reichlich löslich in Wasser und in wasserfreiem Alkohol, in welcher letzteren Flüssigkeit es sich indessen nur langsam auflöst. Die Zusammensetzung entsprach der Formel $C_6H_6O_5$. Bei dem Erhitzen verflüchtigt es sich theilweise; schon bei 140° scheint es etwas flüchtig zu sein. Bei Zutritt der Luft stark erhitzt verbreitet es einen Geruch nach Caramel, brennt es mit röthlicher Flamme und hinterläfst es etwas leicht verbrennliche Kohle. Längere Zeit der Luft ausgesetzt zerfliefst das Mannitan und bildet es dann Mannitkrystalle; diese Umwandlung wird beschleunigt durch Digeriren des Mannitans mit Barythydrat oder Bleioxyd bei 100°, oder durch Auflösen desselben in einer Mischung von Salzsäure und Alkohol in der Kälte. Bei Behandlung des Mannitans mit concentrirter Schwefelsäure bei 100° bildet sich eine eigenthümliche, sehr beständige Verbindung, deren Barytsalz in Wasser löslich ist; bei dem Trocknen dieses Salzes bei 120° zersetzt und schwärzt es sich unter Freiwerden von Schwefelsäure. Mit Benzoësäure oder Stearinsäure auf 250° erhitzt bildet das Mannitan dieselben Verbindungen, wie der Mannit. Bei dem Erhitzen mit Jodphosphor PJ_2 wird es gröfstentheils verkohlt, während

Mannit.

sich eine geringe Menge eines brennbaren aber in Schwefelsäure unlöslichen Gases entwickelt und eine flüchtige ölartige, vom Jodpropylen verschiedene Flüssigkeit übergeht.

Die als *Mannid* bezeichnete Verbindung wurde nur Einmal erhalten. Nach dem Erhitzen von Buttersäure und Mannit in zugeschmolzenen Röhren auf 200 bis 250° und Abgiefsen der buttersäurehaltigen Flüssigkeit fanden sich am Boden der Röhren Mannitkrystalle nebst einer Flüssigkeit, die nach Auflösen in Wasser, Abdampfen zur Trockene, Behandeln des Rückstands mit wasserfreiem Alkohol, Abdampfen der Lösung, Waschen des Rückstands mit Aether, abermaliges Lösen in Alkohol u. s. w. das Mannid ergab. Letzteres ist eine neutrale, syrupdicke, kaum flüssige Substanz von süfsem, dann bitterem Geschmack, leicht löslich in Wasser und in wasserfreiem Alkohol; seine Zusammensetzung entsprach der Formel $C_6H_5O_4$. Es scheint schon bei 100° etwas flüchtig zu sein, bei 140° stöfst es einen sichtbaren Dampf aus; auf Platinblech erhitzt verdampft es ohne bemerkbare Zersetzung. An der Luft zerfliefst es leicht (in mit Wasser gesättigter Luft absorbirte es in 4 Tagen 80 pC. Wasser); in der zerflossenen Masse bilden sich allmälig Mannitkrystalle. Es scheint bei dem Erhitzen mit organischen Säuren dieselben Verbindungen wie der Mannit zu geben. Bei mehrstündigem Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 100° bildet sich eine Verbindung, deren Barytsalz in Wasser löslich und nicht krystallisirbar ist, und neben Baryt und Schwefelsäure die Atomgruppe $C_6H_5O_4$ enthält.

Bezüglich der Verbindungen des Mannits mit Säuren giebt Berthelot folgendes Speciellere an.

Die *Verbindung mit Essigsäure* wird erhalten durch 15- bis 20stündiges Erhitzen von Mannit und Essigsäurehydrat in zugeschmolzenen Röhren auf 200 bis 220°, allmäligen Zusatz des Inhalts der Röhren zu einer concentrirten Lösung von kohlens. Natron bis letztere gesättigt ist, Zusatz eines Stücks Aetzkali zu der Flüssigkeit, Schütteln

Mannit. derselben mit kaltem Aether, Abnehmen der ätherischen Lösung und wiederholtes Behandeln derselben mit Thierkohle, Verdunstenlassen der gereinigten ätherischen Lösung und Trocknen des Rückstands im leeren Raume bei etwas erhöhter Temperatur. Die so erhaltene Verbindung ist eine neutrale, syrupartige, sehr bitter schmeckende, erst in der Wärme einen schwachen eigenthümlichen Geruch entwickelnde Flüssigkeit, löslich in Aether, Alkohol und Wasser (dem letzteren Lösungsmittel wird sie durch Aether entzogen), unlöslich in Schwefelkohlenstoff; ihre Zusammensetzung ist $C_{10}H_8O_7 = C_6H_6O_5 + C_4H_4O_4 - 2\ HO$. Sie läfst sich bei dem Erhitzen auf Platinblech gröfstentheils unzersetzt verflüchtigen; in einer Glasröhre erhitzt zersetzt sie sich unter Ausstofsen eines Geruchs nach Caramel. Bei dem Erhitzen mit Barytwasser in einem zugeschmolzenen Gefäfse auf 100° wird sie langsam zersetzt, unter Bildung von essigs. Baryt und von Mannitan; in einer Mischung von Alkohol und rauchender Salzsäure gelöst zersetzt sie sich im Verlauf einiger Tage schon in der Kälte unter Bildung von essigs. Aethyl und Mannitan; ihre wässerige Lösung kann während einiger Minuten gekocht werden, ohne dafs die neutrale Reaction aufhört, aber bei mehrmonatlichem Stehen der mit etwas Alkohol versetzten wässerigen Lösung wird diese schwach-sauer reagirend. — *Verbindungen mit Buttersäure.* Bei 10stündigem Erhitzen von Mannit mit Buttersäure auf 200° läfst sich eine Verbindung $C_{14}H_{12}O_7 = C_6H_6O_5 + C_8H_8O_4 - 2\ HO$ erhalten, welche wie die vorhergehende Verbindung mit Essigsäure isolirt wird; sie ist eine neutrale, bitter schmeckende, halbflüssige, sehr zähe, mit einzelnen mikroscopischen Krystallen untermischte Masse, die bei dem Erhitzen dünnflüssiger wird, bei stärkerem Erhitzen auf Platinblech dicke riechende Dämpfe ausstöfst und sich grofsentheils verflüchtigt, in einer Röhre erhitzt unter Ausstofsen des Geruchs nach verbrannter Weinsäure verkohlt; sie ist unlöslich in Wasser, etwas löslich in Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Aether und in kaltem Alko-

Mannit.

hol; durch Erhitzen mit Baryt oder Bleioxyd wird sie langsam (durch Bleioxyd bei 120° in Zeit einiger Stunden) zu Buttersäure und Mannitan zersetzt, ebenso durch Erhitzen mit Wasser auf 240°; mit einer Mischung von Alkohol und rauchender Salzsäure giebt sie schon in der Kälte butters. Aethyl und Mannitan. Durch Einwirkung von überschüssiger Buttersäure auf die vorhergehende Verbindung bei 200 bis 250° entsteht eine (ebenso zu isolirende) Verbindung $C_{22}H_{18}O_9 = C_6H_6O_5 + 2\,C_8H_8O_4 - 4\,HO$, eine neutrale, farblose, bittere, ziemlich flüssige, in Alkohol lösliche, in Wasser unlösliche, bei dem Erhitzen auf Platinblech sich theilweise verflüchtigende Substanz; eine ähnliche Verbindung schien sich bei 8tägiger Einwirkung gleicher Theile Mannit, Buttersäure und Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur zu bilden. — Eine *Verbindung mit Palmitinsäure*, $C_{38}H_{36}O_7 = C_6H_6O_5 + C_{32}H_{32}O_4 - 2\,HO$, wurde erhalten durch 15- bis 20stündiges Erhitzen von Palmitinsäure und Mannit auf 120°, Schmelzen der aus den erkalteten Röhren genommenen fetten Schichte im Wasserbad, Zusatz von etwas Aether und überschüssigem Kalkhydrat und 10minutenlanges Erhitzen auf 100°, Ausziehen der Masse mit siedendem Aether und Eindampfen der Lösung im Wasserbad. Diese Verbindung ist eine neutrale feste weifse, dem Palmitin ähnliche Substanz, löslich in Aether, unlöslich in Wasser; auf Platinblech erhitzt verflüchtigt sie sich gröfstentheils; während einiger Stunden mit Wasser auf 240° erhitzt giebt sie Palmitinsäure und Mannitan. — *Verbindungen mit Stearinsäure.* Durch 15- bis 20stündiges Erhitzen von Mannit oder Mannitan mit Stearinsäure und Behandeln der sich bildenden fetten Substanz, wie bei der vorhergehenden Verbindung angegeben, wurde eine Verbindung $C_{78}H_{76}O_{11} = C_6H_6O_5 + 2\,C_{36}H_{36}O_4 - 2\,HO$ erhalten, die nach Aussehen und Schmelzbarkeit dem Stearin ähnlich, in Schwefelkohlenstoff löslich, in kaltem Aether wenig löslich, in Wasser unlöslich ist, sich bei dem Erkalten der ätherischen Lösung in mikroscopischen Krystallen

Mannit. abscheidet, und sich bezüglich der Zersetzungen durch Basen oder durch Wasser wie die vorhergehenden Verbindungen verhält. Durch 8- bis 10 stündiges Erhitzen mit Mannit auf 180° wird diese Verbindung nicht verändert; durch 20- bis 30stündiges Erhitzen mit einem grofsen Ueberschufs von Stearinsäure auf 220 bis 250° wird sie zu einer Verbindung $C_{114}H_{108}O_{11} = C_6H_6O_5 + 3\,C_{36}H_{36}O_4 - 6\,HO$, einer dem Tristearin ganz ähnlichen Substanz. — Eine *Verbindung mit Oelsäure* wurde, doch nicht ganz frei von feuerbeständigen Körpern, als eine zähe Substanz erhalten, für welche Berthelot die Formel $C_{42}H_{38}O_7 = C_6H_6O_5 + C_{36}H_{34}O_4 - 2\,HO$ annimmt. — *Verbindungen mit Benzoësäure.* Durch 10 stündiges Erhitzen der Mannits mit Benzoësäure auf 200° und Behandeln des Products in der für die Verbindung mit Essigsäure angegebenen Weise wurde die Verbindung $C_{20}H_{10}O_7 = C_6H_6O_5 + C_{14}H_6O_4 - 2\,HO$ erhalten, eine neutrale, harzartige, fast feste, sehr zähe, in Schwefelkohlenstoff und in Wasser unlösliche, in Aether und in Alkohol leichtlösliche Substanz, welche nicht unzersetzt verflüchtigt werden kann, und durch Basen oder durch Alkohol und rauchende Salzsäure in der für die vorhergehenden Substanzen angegebenen Weise zersetzt wird. Wird diese Verbindung 20 Stunden lang mit einem grofsen Ueberschufs von Benzoësäure auf 200 bis 250° erhitzt, aus dem Product die neue neutrale Verbindung in der angegebenen Weise ausgezogen und nochmals mit überschüssiger Benzoësäure auf 200 bis 250° erhitzt, so erhält man die Verbindung $C_{48}H_{18}O_{11} = C_6H_6O_5 + 3\,C_{14}H_6O_4 - 6\,HO$ als eine neutrale feste harzartige Substanz, aus welcher auch noch durch Einwirkung von Basen Benzoësäure regenerirt werden kann. — Die von Berthelot erhaltene *Verbindung des Mannits mit Weinsäure* ist sauer; er bezeichnet sie als dreibasische *Mannitweinsäure* und betrachtet sie als $C_{30}H_{18}O_{35} = C_6H_6O_5 + 3\,C_8H_6O_{12} - 6\,HO$. Sie bildete sich bei 5 stündigem Erhitzen gleicher Theile Mannit und Weinsäure auf 100 bis 120° als eine zähe,

Mannit.

sehr saure Masse im unreinen Zustand. Durch Anrühren dieser Masse mit dem 3- bis 4fachen Volum kalten Wassers, allmäligen Zusatz von kohlens. Kalk so lange Aufbrausen erfolgte, Filtriren, Fällen des neutralen Filtrats durch Zusatz des halben Volums an gewöhnlichem Weingeist, Auswaschen des Niederschlags mit verdünntem Weingeist, wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Weingeist und Trocknen des zuletzt erhaltenen Niederschlags im leeren Raum erhielt er den mannitweins. Kalk als eine weifse pulverige Masse von der Zusammensetzung $C_{30}H_{15}Ca_3O_{35}$ + 6 HO (bei 140° entweichen 4 Aeq. HO); bei Einwirkung von Kalk bei 100° zersetzt sich dieses Salz langsam unter Bildung von Weinsäure und Mannit nebst etwas Mannitan. In entsprechender Weise, wie das Kalksalz, unter Anwendung von basisch-kohlens. Magnesia, wurde mannitweins. Magnesia erhalten, welcher Berthelot nach dem Trocknen im leeren Raum die Zusammensetzung $C_{30}H_{15}Mg_3O_{35}$, 4 MgO + 30 HO beilegt; das bei 140° getrocknete Salz sei wasserfrei. — Wird Mannit mit Oxalsäure auf 100° erhitzt, so bedingt er die Zersetzung derselben in derselben Weise wie das Glycerin (vgl. S. 483); reine Kohlensäure entwickelt sich und gleichzeitig bildet sich Ameisensäure, die bei dem Mannit bleibt, ohne damit eine beständigere neutrale Verbindung zu bilden (1). — Eine *Verbindung mit Salzsäure*, $C_6H_5ClO_3 = C_6H_6O_5 + HCl - 2\,HO$, wird erhalten durch 50- bis 60stündiges Erhitzen von Mannit mit dem 10- bis 15fachen Gewicht einer vollständig gesättigten wässerigen Salzsäure auf 100° in zugeschmolzenen Gefäfsen. Der Inhalt der letzteren wird dann mit kohlens. Kali neutralisirt und die Flüssigkeit mit Aether geschüttelt; die ätherische Lösung hinterläfst bei dem Verdunsten einen farblosen Syrup, welcher bei längerem Verweilen im leeren Raum über Schwefelsäure langsam einige Krystalle absetzt und fast fest wird; diese

(1) Vgl. Jahresber. f. 1849, 467.

Mannit. Krystalle werden durch Auspressen zwischen Fliefspapier und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether gereinigt. Die so dargestellte Verbindung ist neutral, fest, weifs, aromatisch und bitter schmeckend, erst bei dem Erhitzen riechend; sie verflüchtigt sich auf Platinblech erhitzt vollständig und anscheinend unzersetzt; nach dem Schmelzen erstarrt sie nur langsam wieder krystallinisch; ihre alkoholische Lösung fällt Silbersalze nicht; Kalk zersetzt sie unter Bildung von Chlorcalcium und Ausscheidung von Mannitan. — Bezüglich der *Verbindungen des Mannits mit Schwefelsäure* ist Berthelot der Ansicht, dafs es zwei *Mannitschwefelsäuren* giebt, deren eine in dem von Favre (1) dargestellten Bleisalz $C_6H_5PbO_5$, 2 SO_3 + 3 PbO (Berthelot erhielt durch Mischen des Mannits mit Schwefelsäure in der Kälte, Neutralisiren der Mischung mit kohlens. Kalk, Ausfällen von etwas schwefels. Kalk aus dem Filtrat mittelst Alkohol, Fällen der Flüssigkeit mit einer Lösung von essigs. Bleioxyd in wässerigem Weingeist ein als $C_6H_5PbO_5$, 2 SO_3 + 5 PbO betrachtetes Salz), die andere in den von Knop und Schnedermann (2) dargestellten Salzen $C_{12}H_{11}Me_3O_{12}$, 6 SO_3 enthalten sei. — Eine *Verbindung von Mannit mit Phosphorsäure* bildet sich bei mehrstündigem Erhitzen des Mannits mit syrupdicker Phosphorsäure auf 150°; durch Zertheilen der Masse in Wasser, Sättigen mit kohlens. Kalk, Filtriren und Fällen des Filtrats mit Alkohol erhält man das Kalksalz der *Mannitphosphorsäure* als einen gallertartigen Niederschlag, welcher nicht genauer untersucht wurde. — Hinsichtlich des *Nitromannits* (3) ist Berthelot der Ansicht, dafs mehrere solcher Verbindungen existiren, und er unterscheidet namentlich die von Svanberg und Staaf untersuchte Verbindung

(1) Ann. ch. phys. [3] XI, 71; Berzelius' Jahresber. XXV, 560. — (2) Ann. Ch. Pharm. LI, 132; Berzelius' Jahresber. XXV, 561. Vgl. Jahresber. f. 1849, 466. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1145; f. 1849, 466 ff.

Mannit.

als $C_6H_4O_3$, 2 NO_5 = $C_6H_6O_5$ + 2 (NO_5, HO) — 4 HO und die von Strecker untersuchte Verbindung als $C_6H_3O_2$, 3 NO_5 + HO = $C_6H_6O_5$, HO + 3 (NO_5, HO) — 6 HO; er fand bestätigt, dafs durch Einwirkung von essigs. Eisenoxydul auf Nitromannit (1) etwas Mannit regenerirt werden kann, unter gleichzeitiger Bildung einer dem Mannitan ähnlichen oder damit identischen Substanz. — Durch 30- bis 40stündiges Erhitzen von Mannit mit Kali, etwas Wasser und Bromäthyl in verschlossenen Röhren auf 100°, Schütteln des Products mit Aether, Eindampfen der ätherischen Lösung und Trocknen des Rückstands im leeren Raum erhält man den *Aethyl-Mannit* $C_{10}H_{10}O_5$ = $C_6H_6O_5$ + $C_4H_6O_2$ — 2 HO als eine farblose, syrupdicke, in Aether und Alkohol leichtlösliche, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die auf Platinblech erhitzt sich vollständig verflüchtigt, in einer Röhre erhitzt sich verkohlt, im leeren Raum schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas Flüchtigkeit zeigt; bei Einwirkung einer Mischung von 1 Vol. Schwefelsäure und 2 Vol. Buttersäure auf diese Verbindung bildet sich butters. Aethyl.

Berthelot bespricht noch die Verbindungen des Mannits mit Säuren im Allgemeinen, die Zersetzungen derselben, und namentlich den Gegensatz der Mannitverbindungen zu den Glycerinverbindungen, dafs die letzteren bei ihrer Zerlegung sofort Glycerin geben während die ersteren dabei Mannitan sich ausscheiden lassen, das sich nur langsam wieder zu Mannit umwandelt; endlich die Analogieen der Mannitverbindungen mit den Glycerinverbindungen (2), dafs auch erstere in verschiedene Reihen zerfallen, je nach der Anzahl Aeq. Säure, welche mit 1 Aeq. Mannit in Verbindung tritt, und dafs der Mannit, oder vielleicht richtiger das Mannitan, wie das Glycerin sich wie ein mehrsäuriger

(1) Vgl. Jahresber. f. 1853, 550, auch f. 1851, 552. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1853, 451; f. 1854, 448.

Mannit. Alkohol verhält. Er giebt zuletzt eine Uebersicht der sich entsprechenden Mannit- und Glycerinverbindungen.

Ueber die Gährung des Mannits und einiger anderer dem Zucker verwandter Substanzen theilt Berthelot (1) Folgendes mit. Wird Mannit mit kohlens. Kalk und weifsem Käse während einiger Wochen bei 40° zusammenstehen gelassen, so bildet sich unter Entwickelung von Kohlensäure und Wasserstoff eine grofse Menge Alkohol; gleichzeitig entsteht Milchsäure; fast aller Stickstoff des Ferments entwickelt sich im freien Zustande; die Bildung einer organisirten Substanz ist hierbei nicht wahrzunehmen; fast alle stickstoffhaltigen Substanzen und thierischen Gewebe zeigen dieselbe Wirksamkeit, wie der weifse Käse. Das Dulcin (2) lieferte unter denselben Umständen eine grofse Menge gewöhnlichen Alkohols; das Sorbin (3) gab manchmal Alkohol (bei seiner Gährung bildete sich stets Milchsäure); das Glycerin lieferte unter denselben Umständen gleichfalls Alkohol. In derselben Weise behandelt gaben der Rohrzucker, der Stärkezucker, der Milchzucker, das Gummi, das Stärkmehl, die Bierhefe stets eine gewisse Menge Alkohol, und die Alkoholbildung wurde hier durch die Gegenwart von Salzen und flüchtigen Oelen, welche man sonst als der geistigen Gährung entgegen wirkend betrachtet, nicht beeinträchtigt. Bei den Versuchen mit Sorbin, Milchzucker und Stärkmehl liefs sich zu keiner Zeit die Anwesenheit eines intermediären Products zwischen jenen Substanzen und dem daraus entstehenden Alkohol nachweisen; auch bei der geistigen Gährung des Mannits, des Dulcins und des Glycerins liefs sich nicht eine vorgängige Bildung einer dem Krümelzucker analogen Substanz wahrnehmen, wenn kohlens. Kalk zugesetzt war. Läfst man den letzteren weg, so bleiben der Mannit, das Dulcin und das Glycerin

(1) Compt. rend. XLIII, 238; Instit. 1856, 267; J. pharm. [3] XXX, 269; J. pr. Chem. LXIX, 454; Chem. Centr. 1856, 749. — (2) Jahresber. f. 1850, 535 f.; f. 1855, 676. — (3) Jahresber. f. 1852, 654.

bei Berührung mit in Zersetzung begriffener thierischer Substanz im Wesentlichen unverändert; wohl aber werde die Fäulnifs gewisser frischer thierischer Gewebe (namentlich von Testikeln und Pankreas) durch die Gegenwart mäfsig concentrirter Mannit- oder Glycerinlösung wesentlich abgeändert, und oft enthalte die Flüssigkeit dann nach Verlauf einiger Wochen eine dem Krümelzucker analoge, unmittelbar gährungsfähige, Kupferoxyd in alkalischer Lösung reducirende Zuckerart, deren Menge sogar mehr betragen könne als die der in Lösung übergegangenen stickstoffhaltigen Substanz.

Melampyrin.

Hünefeld (1) hatte 1836 aus dem Kraute von *Melampyrum nemorosum L.* eine krystallisirbare Substanz erhalten, die er als *Melampyrin* benannte. Diese Substanz ist von Eichler (2) untersucht worden, welcher sie als dem Mannit nahestehend betrachtet. Eichler erhielt das Melampyrin, im Wesentlichen nach Hünefeld's Verfahren, durch Auskochen des zur Blüthezeit gesammelten Krautes mit Wasser, Fällen des Decoctes mit einfach-essigs. Bleioxyd (der schmutziggrüne Niederschlag enthielt Bernsteinsäure), Kochen des Filtrats mit Bleioxyd, Behandeln des Filtrats mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen der vom Schwefelblei getrennten Flüssigkeit zu dünner Syrupconsistenz und Reinigen des im Verlauf einiger Tage in der Kälte herauskrystallisirenden Melampyrins durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser (das hierbei ungelöst Bleibende erwies sich als bernsteins. Kalk). Das Melampyrin krystallisirt in farblosen Säulen, ist geruchlos, schmeckt süfs, doch weniger süfs als Milchzucker, hat bei 15° das spec. Gew. 1,466, ist leicht löslich in siedendem Wasser, löst sich bei 15° in 25,5 Th. Wasser und in 1362 Th. Weingeist von 0,835 spec. Gew., schmilzt bei

(1) J. pr. Chem. IX, 47; Berzelius' Jahresber. XVII, 312. — (2) Abhandlung über das Melampyrin; Moskau 1855.

Melampyrin. 186° ohne Gewichtsverlust zu einer farblosen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit, wird bei 280° unter schwachem Gewichtsverlust bräunlich. Seine Lösung wirkt auf die Polarisationsebene des Lichtes nicht ein; sie wird durch Metallsalze nicht gefällt. Durch mehrstündiges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Kalilauge wird es nicht verändert; bei dem Kochen mit Kalilauge und schwefels. Kupferoxyd oder Kalilauge und Quecksilberoxyd findet keine Reduction des Oxyds statt. Die Zusammensetzung des Melampyrins entsprach der Formel $C_{12}H_{15}O_{13}$. Es löst sich leicht in warmer Salpetersäure von 1,32 spec. Gew. und krystallisirt bei dem Erkalten anscheinend unverändert; bei stärkerem Erhitzen wird es unter Entwickelung salpetriger Dämpfe und Bildung von Schleimsäure und wenig Oxalsäure zersetzt. Durch längere Einwirkung von kalter Salpeterschwefelsäure scheinen mehrere (ein öliges und ein pulverförmiges) Nitrosubstitutionsproducte zu entstehen, die bei Berührung mit einem glühenden Körper explodiren. Das Melampyrin wird von warmer alkoholischer Kalilösung leicht aufgenommen und bei längerem Stehen der Flüssigkeit scheiden sich concentrisch gruppirte Nadeln der Kaliverbindung aus, die an der Luft zerfliefsen. In ähnlicher Weise entsteht eine, in Alkohol weniger leicht lösliche, in kleinen flachen Nadeln krystallisirende Natronverbindung. Aus der durch Erhitzen von Barythydrat und Melampyrin mit Wasser erhaltenen Lösung krystallisirt die Barytverbindung in sechsseitigen Säulen 2 BaO, $C_{12}H_{15}O_{13} + 14\ HO$ (das Wasser entweicht bei 120°), die in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich sind. Melampyrinlösung giebt mit ammoniakalischer Lösung von einfach-essigs. Bleioxyd einen weifsen Niederschlag, bei 100° getrocknet 6 PbO, $C_{12}H_{15}O_{13}$, und mit schwefels. und Kupferoxyd-Ammoniak einen hellblauen, nach dem Trocknen bei 100° grünen Niederschlag 6 CuO, $C_{12}H_{15}O_{13}$. Durch die Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Melampyrin wird eine gepaarte Schwefelsäure gebildet, für deren leichtlösliches gummiartiges Blei-

salz nach dem Trocknen bei 40 bis 50° (bei 100° wird es schon unter Freiwerden von Schwefelsäure zersetzt) Eichler die Formel 3 BaO, $C_{12}H_{12}H_{10}$, 6 SO_3 giebt.

S. W. Johnson (1) hat einige Mittheilungen gemacht über eine Zuckerart, welche in Californien von den Blättern einer Rohrart gesammelt, dort als *Panoche* bezeichnet und seiner Ansicht nach von Insecten secernirt wird; zu genaueren Resultaten bezüglich dieser Zuckerart ist er nicht gekommen. Er hat ferner einiges über den Zucker von der *Pinus lambertiana* mitgetheilt, aus welchem er die von Berthelot (2) als Pinit beschriebenen Krystalle darstellte, deren Analyse mit der von Berthelot angegebenen Zusammensetzung ($C_{12}H_{12}O_{10}$) nahezu übereinstimmte.

Pinit.

Inosit (Phaseomannit).

Vohl (3) untersuchte eine in den unreifen Früchten der Bohnen (*Phaseolus vulgaris*) enthaltene Zuckerart. Die unreifen Früchte wurden zerschnitten in einem Preſssack ½ Stunde lang der Einwirkung siedenden Wassers oder des Wasserdampfs ausgesetzt (dies erschien nöthig, um das Auspressen zu ermöglichen), dann ausgepreſst, die braungefärbte Flüssigkeit mit Hefe versetzt und vergähren gelassen, dann mit Kreide oder kohlens. Natron neutralisirt, im Wasserbade zu Syrupconsistenz eingedampft, und der Rückstand mit 80procentigem Weingeist ausgezogen. Aus der concentrirten weingeistigen Lösung krystallisirten concentrisch gruppirte flachgedrückte Nadeln, die durch Auspressen zwischen Flieſspapier und Umkrystallisiren aus schwachem Weingeist unter Anwendung von Thierkohle gereinigt wurden. Vohl betrachtete diese Substanz zuerst als eine eigenthümliche Zuckerart, die er *Phaseomannit* nannte und für welche er, nach dem Trocknen bei 100°, die Zusammensetzung $C_{21}H_{21}O_{20}$ fand (die lufttrockenen

(1) Sill. Am. J. [2] XXII, 6; J. pr. Chem. LXX, 245; Chem. Centr. 1856, 764. — (2) Jahresber. f. 1855, 675. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCIX, 125; im Ausz. J. pr. Chem. LXIX, 299; Ann. ch. phys. [3] XLVIII, 380; Arch. ph. nat. XXXIII, 158.

Inosit (Phaseomannit).

Krystalle ergaben 16,5 pC. bei 100° entweichendes Wasser). — Später fand er (1), dafs diese Substanz (welche aus dem wässerigen Auszug der Bohnen auch in der Art, ohne Gährung anzuwenden, dargestellt werden kann, dafs man ihn im Wasserbad bis zu schwacher Syrupconsistenz eindampft und mit 90procentigem Weingeist bis zum Eintreten dauernder Trübung versetzt, die nach einigen Tagen ausgeschiedenen krystallinischen Krusten in siedendem Wasser löst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und durch freiwilliges Verdunsten krystallisiren läfst; es bilden sich oft zolllange farblose rhombische Tafeln und Prismen, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser von Beimengungen, namentlich einem hartnäckig anhaftenden Gummigehalt zu befreien sind) vollständig gereinigt und bei 100° getrocknet $C_{12}H_{12}O_{12}$ ist (die lufttrockenen Krystalle $C_{12}H_{12}O_{12} + 4\ HO$), und dafs sie mit dem von Scherer in dem Muskelfleisch entdeckten *Inosit* (2) identisch ist. Weiter fand er, dafs der Inosit eine Nitroverbindung bildet. Zur Darstellung derselben trägt man entwässerten Inosit allmälig in concentrirte Salpetersäure ein, so lange er sich in dieser löst (was unter schwacher Erwärmung und ohne Gasentwickelung vor sich geht), und versetzt die Lösung mit concentrirter Schwefelsäure, so lange eine Ausscheidung in Pulverform oder (in Folge starker Erwärmung) von Oeltropfen stattfindet; bei dem Erkalten erhält man eine krystallinische Masse, die mit Wasser gewaschen einen sandigen krystallinischen Rückstand liefert; dieser wird aus siedendem 80procentigem Weingeist umkrystallisirt, wobei der *Nitroïnosit* in Rhomboëdern erhalten wird. Derselbe ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol; er enthält kein Krystallwasser; er schmilzt vorsichtig erhitzt zu einem farblosen Liquidum, bleibt nach dem Erkalten lange amorph,

(1) Ann. Ch. Pharm. CI, 50; im Ausz. Chem. Centr. 1857, 356; J. pr. Chem. LXX, 489; Arch. ph. nat. XXXIV, 159. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 537; f. 1851, 552; f. 1855, 748.

Inosit (Phaseomannit).

nimmt aber nach einigen Tagen wieder krystallinische Form an. Rasch erhitzt sublimirt er ohne einen Rückstand zu hinterlassen; auch durch den Schlag detonirt er. Durch verdünnte Säuren wird er nicht verändert, durch concentrirte Säuren beim Erwärmen zersetzt. Durch Kalilauge wird er in der Kälte wie in der Wärme unter Lösung mit dunkelbrauner Farbe und Ammoniakentwickelung zersetzt; die alkalische Lösung giebt bei dem Erwärmen mit salpeters. Silberoxyd und überschüssigem Ammoniak einen Silberspiegel, bei dem Erwärmen mit einer Weinsäure und Kupferoxyd enthaltenden Flüssigkeit eine Ausscheidung von Kupferoxydul. Wird der Nitroïnosit auf Platinblech mit Salpetersäure fast zur Trockene eingedampft, dann mit Ammoniak und Chlorcalcium befeuchtet zur Trockene verdampft und vorsichtig erwärmt, so zeigt der Rückstand dunkle Purpurfärbung; wird der Nitroïnosit ohne vorgängiges Eindampfen mit Salpetersäure eben so mit Ammoniak und Chlorcalcium behandelt, so zeigt sich nur selten eine rosenrothe Färbung; aber die Mutterlauge, aus welcher sich bei der Bereitung des Nitroïnosits dieser abgeschieden hat, trocknet bei dem Verdunsten zu einer kleisterartigen Masse ein, welche mit einer Mischung von Chlorcalcium und Ammoniak einen dunkelrothen, bei dem Erwärmen sich harzartig abscheidenden Niederschlag giebt; Vohl giebt diese Beobachtungen als eine Erklärung der Reaction anbahnend, die Scherer als eine für den Inosit characteristische auffand (1).

Stärkmehl.

Ueber das Stärkmehl der *Anemone nemorosa* und des *Arum maculatum*, namentlich bezüglich der Formverhältnisse, hat Enz (2) Mittheilungen gemacht.

Nach Pisani (3) wird das durch Jod gebläute Stärkmehl durch die Salze von Silberoxyd, Quecksilberoxydul,

(1) Jahresber. f. 1851, 552. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 97. — (3) Compt. rend. XLIII, 1118; Instit. 1856, 447; Chem. Centr. 1857, 107; J. pr. Chem. LXX, 382.

Stärkmehl. Quecksilberoxyd, Zinnoxydul, Eisenoxydul und Manganoxydul entfärbt, ferner durch Antimonchlorür, arsenige Säure und Dreifach-Chlorarsen, Dreifach-Chlorantimon und Goldchlorid. Die Quecksilberoxydulsalze entfärben das Jodstärkmehl unter gleichzeitiger Ausscheidung von gelbem Jodquecksilber, die Quecksilberoxydsalze ohne Bildung eines Niederschlags. Zinnoxydsalze und Arsensäure entfärben das Jodstärkmehl nicht. Jodstärkmehl wird auch bei dem Schütteln mit Chlorsilber entfärbt. Werden die Metalle mittelst Salpetersäure in ihre höchsten Oxydationsstufen übergeführt, so entfärben diese, mit Ausnahme der Oxyde des Silbers und Quecksilbers, das Jodstärkmehl nicht. Kleine Mengen Silber lassen sich in Lösungen (bei Abwesenheit von Quecksilbersalzen) daran erkennen, dafs die Flüssigkeit zugesetztes Jodstärkmehl entfärbt.

Bezüglich der blauen Färbung des Jodstärkmehls durch Jod vgl. auch S. 486.

Béchamp (1) giebt als die Resultate seiner Untersuchungen über die Umwandlungsproducte des Stärkmehls bei Einwirkung von Alkalien, Chlorzink oder Säuren Folgendes an. — Die Unlöslichkeit des Stärkmehls ist unabhängig von dem Organisationszustand (der Structur) dieser Substanz, aber die Eigenschaft, Kleister zu bilden, ist durch den Organisationszustand bedingt. Als Beweis hierfür führt Béchamp an, dafs das Stärkmehl durch Einwirkung concentrirter Lösungen von Aetzkali oder Chlorzink zu Kleister wird, der durch Erwärmen zu einer durchsichtigen filtrirbaren Lösung wird, aus welcher Lösung sich desorganisirtes Stärkmehl erhalten läfst, das in Wasser unlöslich ist und nicht mehr Kleister bildet; das Aufheben des Vermögens, Kleister zu bilden, sei hier durch die Zerstörung

(1) Compt. rend. XLII, 1210; Instit. 1856, 234; Ann. Ch. Pharm. C, 364; J. pr. Chem. LXIX, 447; ausführlich Ann. ch. phys. [3] XLVIII, 458. Frühere Angaben über lösliches Stärkmehl vgl. im Jahresber. f. 1854, 621 ff.

Stärkmehl.

der Organisation bedingt, und hierauf beschränke sich die Einwirkung der alkalischen Lösungen. — Das Stärkmehl geht allmälig, ohne in seinen übrigen Eigenschaften Aenderungen zu erleiden, aus dem unlöslichen Zustand in einen in Wasser löslichen über; das lösliche Stärkmehl hat, mit Ausnahme der Löslichkeit in Wasser, noch alle Eigenschaften des gewöhnlichen Stärkmehls und ist von der gewöhnlich als Dextrin bezeichneten Substanz verschieden; nach dem Umwandeln des Stärkmehls zu Dextrin erleidet dieses wiederum allmälig Veränderungen, durch welche es zuletzt in Zucker übergeführt wird. Für diese Behauptungen führt Béchamp folgende Beweise an. Bei der genauen Verfolgung der Verflüssigung des Stärkmehlkleisters durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure oder der Diastase bei dem Erwärmen, wo die als Dextrin bezeichnete Substanz entsteht, lasse sich ein Zeitpunkt constatiren, wo das Stärkmehl desorganisirt aber noch unlöslich ist; ferner der allmälige Uebergang des unlöslichen Stärkmehls in lösliches, welches noch durch Jod gebläut wird und sich durch ein besonders grofses optisches Rotationsvermögen auszeichnet; dann der allmälige Uebergang des löslichen Stärkmehls in Dextrin (1); endlich die Umwandlung des Dextrins in eine davon verschiedene nicht gährungsfähige Substanz und in Zucker. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure führen, je nach der Dauer ihrer Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur, zu ähnlichen Resultaten. Essigsäure von mittlerer Concentration wandelt (wie schon Biot und Persoz erkannt hatten) zwischen 100 und 130° das Stärkmehl um, ohne dasselbe in Zucker überzuführen; Béchamp erhielt ein oder mehrere Producte, die nicht gährungsfähig waren

(1) Béchamp läfst die Benennung *Dextrin* der jetzt gewöhnlich so bezeichneten Substanz, die nicht mehr durch Jod gebläut wird und ein geringeres Rotationsvermögen als das lösliche Stärkmehl besitzt; er hebt aber hervor, dafs der von ihm als lösliches Stärkmehl bezeichnete Körper mit dem von Biot ursprünglich als Dextrin benannten identisch sei.

Stärkmehl. und durch Jod nicht gebläut wurden. Durch kürzeres (1- bis 2stündiges) Erhitzen von Stärkmehl mit Essigsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 100° wurde eine klare oder fast klare Flüssigkeit von sehr grofsem Rotationsvermögen erhalten, die durch Jod rein blau gefärbt wurde und mit Alkohol einen reichlichen Niederschlag gab; nach längerem (12- bis 28 stündigem) Erhitzen auf 100 bis 130° war das Rotationsvermögen der Flüssigkeit viel schwächer, und diese wurde nun durch Jod nur braungelb gefärbt und durch Alkohol nicht mehr gefällt, und gab einen Abdampfrückstand, welcher nicht gährungsfähig war. Bei der Umwandlung des Stärkmehls in Zucker durch verdünnte Schwefelsäure widersteht ein Theil des Dextrins der Einwirkung der Säure, und aus dem auf diese Weise erhaltenen Krümelzucker läfst sich stets durch Behandlung mit Alkohol eine nicht gährungsfähige Substanz abscheiden, die aus zwei hygroscopischen Körpern von verhältnifsmäfsig kleinem Rotationsvermögen zu bestehen scheint.

Nach Payr (1) löst sich Stärkmehl bei dem Zusammenreiben mit Zinnchloridlösung fast vollständig auf; die von dem kleisterartigen Rückstand abgegossene und filtrirte Löung giebt auf Zusatz von wasserfreiem Alkohol einen weifsen Niederschlag, welcher mit Alkohol ausgewaschen und im leeren Raume über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung 8 SnO_2, $C_{60}H_{64}O_{64}$ ergab. Bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf diese in Wasser suspendirte Verbindung entstand eine farblose Flüssigkeit, die von dem Schwefelzinn getrennt und im leeren Raum zur Trockene gebracht einen weifsen zerreiblichen Rückstand von der Zusammensetzung $C_{24}H_{23}O_{23}$ hinterliefs; diese Substanz war leicht löslich in Wasser, wurde durch Jod nicht blau gefärbt, ging bei dem Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren

(1) Wien. Acad. Ber. XXI, 269; J. pr. Chem. LXIX, 425; Chem. Centr. 1856, 858.

leicht in Zucker über. — Durch Einwirkung von Zinnchloridlösung auf Stärkmehl bei 100° wurde zuerst ein Kleister erhalten, welcher dann sich löste, und die Lösung gab auf Zusatz von Alkohol einen weifsen Niederschlag, bei 100° getrocknet 7 SnO_2, $C_{24}H_{28}O_{28}$; die Menge dieses Niederschlags betrug kaum den 12ten Theil von derjenigen, welche Alkohol aus der kalt bereiteten Lösung von Stärkmehl in Zinnchlorid fällte.

Inulin.

Dubrunfaut (1) giebt als Resultate seiner Untersuchungen über das Inulin Folgendes an. Das Inulin hat, mag es nun je nach der Art des Trocknens gummiartig oder stärkmehlartig aussehen, dieselbe Zusammensetzung. Ueber Schwefelsäure bei 10° getrocknet ist es $C_{12}H_{10}O_{10} + HO$, bei 100° getrocknet $C_{12}H_{10}O_{10}$, und es kann dann bis 180° erhitzt werden, ohne Wasser zu verlieren; stärker erhitzt wird es gelb, gegen 190° beginnt es zu schmelzen, aber unter Zersetzung und schwacher Gewichtsverminderung. Das entwässerte Inulin $C_{12}H_{10}O_{10}$ zieht Wasser begierig an. Reines Inulin mit Wasser bei 10° zusammengebracht löst sich darin nur sehr wenig auf; bei 66° ist es aber in Wasser reichlich löslich, und nach dem Erkalten dieser Lösung scheidet sich das darin enthaltene Inulin nur sehr langsam wieder aus. Die wässerige Lösung des Inulins dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach links. Auch Dubrunfaut fand das Inulin nicht gährungsfähig. Er bestätigte, dafs das Inulin bei längerem Erhitzen mit Wasser auf 100°, doch nur sehr langsam, bei Einwirkung von Säuren hingegen sehr rasch zu einer unkrystallisirbaren, die Polarisationsebene nach links (und zwar $^5/_2$mal so stark, als das Inulin) drehenden, mit der in dem Fruchtzucker und dem s. g. umgewandelten Zucker enthaltenen identischen Zuckerart wird.

(1) Compt. rend. XLII, 803; Instit. 1856, 174; J. pr. Chem. LXIX, 208.

Holz-substanz.

Als Resultate seiner Untersuchungen über die Einwirkung von Säuren auf Holzsubstanz theilt Béchamp (1) kurz Folgendes mit. Concentrirte Säuren, wie z. B. Schwefelsäure oder Salzsäure, lösen die Baumwolle auf, nachdem sie sie vorher in eine breiartige Substanz verwandelt haben. Je nach der Dauer der Einwirkung der Schwefelsäure kann man verschiedene Producte erhalten : 1) die durch die Säure desaggregirte und gelöste Holzsubstanz kann mittelst Wasser als eine gallertartige unlösliche Masse abgeschieden werden; 2) die Holzsubstanz kann, mit Beibehaltung ihrer wesentlichen Eigenschaften, von der Säure in Form einer gallertartigen, in kaltem Wasser löslichen Masse abgeschieden werden, welche Béchamp als lösliche Holzsubstanz bezeichnet; 3) die Holzsubstanz kann ein zweites lösliches Product geben, welches Braconnot als ein Gummi bezeichnete und das später mit dem Dextrin zusammengeworfen wurde, von welchem es sich aber durch ein viel kleineres Rotationsvermögen unterscheidet; Béchamp nennt es Holz-Dextrin; 4) diese löslichen Producte können sich bei Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure in der Wärme zu Zucker umwandeln. Béchamp vergleicht die Reihe der von der Holzsubstanz sich ableitenden Umwandlungsproducte mit der entsprechenden von dem Stärkmehl sich ableitenden (vgl. S. 671); er hebt hervor, dafs, während das lösliche Stärkmehl sich durch ein ungemein hohes Rotationsvermögen auszeichnet, das Rotationsvermögen der löslichen Holzsubstanz = 0 ist, und dafs diese optisch-unwirksame Substanz zu optisch-wirksamen umgewandelt werden kann, nämlich zu Holz-Dextrin und Zucker, welche die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts drehen. Er fügt die Bemerkung hinzu, dafs die unlösliche Holzsubstanz selbst optisch-unwirksam zu sein scheint, sofern eine Lösung von Baumwolle in rauchender Salzsäure, aus welcher Wasser

(1) Compt. rend. XLII, 1218; Instit. 1856, 285; Ann. Ch. Pharm. C, 367; J. pr. Chem. LXIX, 449.

unlösliche Holzsubstanz in Form einer Gallerte fällt, die Polarisationsebene des Lichtes nicht ablenkt.

Eigenthümliche Pflanzenstoffe. Datiscin.

In den Blättern von *Datisca cannabina,* einer namentlich im Orient zum Gelbfärben der Seide verwendeten Pflanze, hatte Braconnot (1) 1816 eine krystallisirbare Substanz aufgefunden, die er als *Datiscin* bezeichnete. Seine Angaben waren später wenig beachtet und die Bezeichnung Datiscin mehrfach als synonym mit Inulin genommen worden. — Das Datiscin ist jetzt genauer durch Stenhouse (2) untersucht worden. Er erhielt es aus den Wurzeln der Datisca cannabina. Diese wurden längere Zeit mit Holzgeist behandelt; aus dem Auszug wurde ein Theil des Holzgeists abdestillirt; der braune syrupdicke Rückstand setzte auch nach längerem Stehen nur eine harzartige Substanz ab, aber nach Vermischen desselben mit dem halben Volum an heifsem Wasser, wo sich das braune Harz gröfstentheils abschied, gab die davon getrennte Flüssigkeit bei freiwilligem Verdunsten eine Ausscheidung einer undeutlich krystallinischen Substanz. Diese war Datiscin, verunreinigt mit harzartigen Körpern. Zur Reinigung erwies sich das Verfahren als das zweckmäfsigste, das noch feuchte rohe Datiscin zwischen Fliefspapier stark auszupressen, in Alkohol zu lösen, das Harz mittelst Wasser auszufällen und aus der Flüssigkeit das Datiscin krystallisiren zu lassen, und diese Operationen öfters zu wiederholen; zur Beseitigung etwa noch beigemischter Gerbsäure wurde auch die alkoholische Lösung des Datiscins mit Leimlösung behandelt.

(1) Ann. ch. phys. [2] III, 277. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCVIII, 167; im Ausz. Chem. Soc. Qu. J. IX, 226; Phil. Mag. [4] XII, 59; Chem. Gaz. 1856, 85; J. pr. Chem. LXVIII, 36; Chem. Centr. 1856, 866; J. pharm. [3] XXX, 236; Instit. 1856, 370.

Datiscin. Das Datiscin ist, wenn ganz rein, farblos, gewöhnlich aber etwas gelblich gefärbt. Es ist leicht löslich in Alkohol und scheidet sich bei langsamem Verdunsten desselben in seideartigen Nadeln aus; weniger löslich ist es in Aether, aus welcher Lösung es sich aber in gröfseren Krystallen ausscheidet; in kaltem Wasser ist es wenig, in siedendem reichlicher löslich und es scheidet sich bei dem Erkalten dieser Lösung in glänzenden Blättchen ab. Es schmeckt sehr bitter. Es schmilzt bei etwa 180° und verbrennt bei stärkerem Erhitzen unter Ausstofsen des Geruchs nach gebranntem Zucker und Zurücklassung von Kohle; in einem langsamen Strome trockener Luft vorsichtig erhitzt giebt es eine geringe Menge eines krystallinischen Sublimats. Es löst sich in wässerigen Alkalien und alkalischen Erden unter intensiv gelber Färbung, und wird aus diesen Lösungen durch Säuren wieder gefällt. Seine wässerige Lösung giebt mit einfach-essigs. und basisch-essigs. Bleioxyd gelbe gallertartige Fällungen, mit Zinnchlorid einen gelben, mit Kupferoxydsalzen einen grünlichen, mit Eisenoxydsalzen einen bräunlich-grünen Niederschlag. Das Datiscin ergab 54,1 bis 54,8 pC. Kohlenstoff und 5,1 bis 5,3 pC. Wasserstoff; Stenhouse nimmt für es die Formel $C_{42}H_{22}O_{24}$ an. — Das Datiscin ist eine gepaarte Zuckerverbindung. Wird eine wässerige Lösung von Datiscin während einiger Minuten unter Zusatz verdünnter Schwefelsäure gekocht, so scheidet sich eine krystallinische Substanz aus und die davon getrennte Flüssigkeit reducirt bei dem Erhitzen mit alkalischer Kupferoxydlösung das Oxyd zu Oxydul und giebt, wenn die Schwefelsäure mittelst kohlens. Baryts oder kohlens. Bleioxyds beseitigt ist, nach dem Verdunsten einen Syrup und dann eine halbkrystallinische Masse. Die Substanz, welche hier neben Zucker aus dem Datiscin erhalten wird, bezeichnet Stenhouse als *Datiscetin*. Das Datiscetin krystallisirt in farblosen Nadeln, ist löslich in Alkohol und in Aether, fast unlöslich in Wasser; es löst sich in alkalischen Flüssigkeiten und wird durch Säuren

Datiscin.

wieder gefällt; es ist geschmacklos; es hat ein gröfseres Färbevermögen als das Datiscin. Es schmilzt erst bei höherer Temperatur als das Datiscin und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; es giebt bei vorsichtigem Erwärmen, doch anscheinend nicht ohne einige Zersetzung, ein krystallinisches Sublimat. Bei 100° getrocknet ist das Datiscetin $C_{30}H_{10}O_{12}$; seine alkoholische Lösung giebt mit alkoholischem essigs. Bleioxyd einen gelben Niederschlag 2 PbO, $C_{30}H_8O_{10}$. Für die Spaltung des Datiscins zu Datiscetin und Zucker giebt Stenhouse die Gleichung $C_{42}H_{22}O_{24} = C_{30}H_{10}O_{12} + C_{12}H_{12}O_{12}$, und er findet eine Bestätigung dafür darin, dafs bei Versuchen, wo die Menge des Zuckers nach Fehling's Methode durch Titriren bestimmt wurde, 100 Th. Datiscin 37,8 bis 41,6 Zucker gaben, während sich nach der angeführten Gleichung 38,6 berechnen. — Verdünnte Salzsäure spaltet wie verdünnte Schwefelsäure das Datiscin zu Datiscetin und Zucker; dieselbe Zersetzung wird durch Kochen mit starker Kalilauge bewirkt; Hefe und Emulsin scheinen auf das Datiscin in wässeriger Lösung nicht einzuwirken. — Gewöhnliche Salpetersäure wirkt auf das Datiscetin schon in der Kälte heftig ein, unter Entwickelung salpetriger Dämpfe und Bildung einer harzartigen Substanz, die sich zuletzt unter rother Färbung löst; die Lösung giebt bei dem Abdampfen Krystalle von Pikrinsäure. Datiscin wird in derselben Weise zu Pikrinsäure und Oxalsäure umgewandelt; bei dem Kochen mit verdünnter Salpetersäure (1 Th. gewöhnlicher Säure auf 10 Th. Wasser) löst es sich und die Flüssigkeit setzt bei dem Erkalten Krystalle ab, welche die Eigenschaften der Nitrosalicylsäure zeigen; mit verdünnter Salpetersäure in der Kälte längere Zeit in Berührung löst sich das Datiscin, und die Lösung giebt bei dem Verdunsten im leeren Raum Krystalle von Pikrinsäure und von Oxalsäure. — Bei allmäligem Zusatz von Datiscetin zu schmelzendem Kalihydrat trat tief-orangegelbe Färbung und dann Lösung unter Wasserstoffentwickelung ein; als die in Wasser gelöste Masse

mit Salzsäure übersättigt wurde, schied sich eine theilweise harzartige Substanz aus, welche bei der Sublimation lange, der Benzoësäure ähnliche Krystalle gab, deren wässerige Lösung mit Eisenchlorid die der Salicylsäure eigenthümliche Reaction zeigte. — Bei der Destillation von Datiscetin mit zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure ging eine von öligen Tropfen freie Flüssigkeit über, welche nach salicyliger Säure roch und sich mit Eisensalzen purpurroth färbte.

Aesculin.

Das *Aesculin* ist nach den Untersuchungen von Rochleder u. Schwarz (1) und Zwenger (2) durch Behandlung mit Säuren spaltbar zu Zucker und einer als *Aesculetin* bezeichneten Substanz; bezüglich der Formeln dieser Körper waren die genannten Chemiker zu verschiedenen Resultaten gekommen. Rochleder (3) theilt jetzt, als vorläufiges Resultat aus einer später ausführlicher zu veröffentlichenden Untersuchung über *Aesculus Hippocastanum*, mit, dafs er, nach der Bestimmung der Menge Traubenzucker die aus Aesculin bei dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure erhalten wird (die Ermittelung des Zuckers wurde nach Fehling's Methode ausgeführt; 100 Th. Aesculin gaben 52,09 bis 52,70 Zucker), und nach seinen Analysen des Aesculins und Aesculetins, für ersteres die Formel $C_{60}H_{33}O_{37}$, für letzteres $C_{18}H_{6}O_{8}$ annimmt. Bei dem Kochen des Aesculins in Lösung in Barytwasser wird es in ähnlicher Weise gespalten wie durch Säuren, doch wird hierbei das Aesculetin wie auch der Zucker weiter verändert. Das Aesculetin geht dabei unter Aufnahme von Wasser über in *Aesculetinsäure*, deren Barytsalz = BaO, $C_{18}H_{11}O_{13}$, das Bleioxydsalz = 10 PbO, 6 $C_{18}H_{10}O_{12}$; der Traubenzucker wird zu Glucinsäure und dann zu Apoglucinsäure. Rochleder theilt noch mit,

(1) Jahresber. f. 1853, 550 ff. — (2) Jahresber. f. 1854, 631 ff. — (3) Wien. Acad. Ber. XX, 351; J. pr. Chem. LXIX, 211; Chem. Centr. 1856, 869.

dafs er Gründe habe, als die rationelle Formel des Aesculetins $C_{14}\frac{C_4H_3}{H_3}O_8$ zu betrachten.

Amygdalin.

Die Krystalle des wasserhaltigen Amygdalins sind nach Keferstein (1) rhombisch und zeigen vorherrschend die Flächen $\infty P . \infty \breve{P} \infty$ mit einem sehr flachen Doma $1/_m \breve{P} \infty$; es ist $\infty P : \infty P = 126^0 51'$, $\infty \breve{P} \infty : 1/_m \breve{P} \infty = 96^0 13'$; die Krystalle sind nach $\infty \breve{P} \infty$ sehr vollkommen, nach 0 P unvollkommen spaltbar.

Im Anschlufs an eine frühere Mittheilung (2) giebt H. Ludwig (3) als das Resultat neuerer Versuche an, dafs das Amygdalin allerdings durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in kurzer Zeit, ohne Färbung zu erleiden, zu Benzoylwasserstoff, Zucker, Blausäure und Ameisensäure (letztere wohl als secundäres Zersetzungsproduct der Blausäure) zerlegt wird.

Aloïn und Aloëtin.

Robiquet (4) hatte früher aus der Socotrin-Aloë einen amorphen Körper dargestellt, welchen er als Aloëtin bezeichnete. T. und H. Smith (5) erhielten später aus Barbadoes-Aloe einen krystallisirbaren, als Aloïn bezeichneten Körper, welchen sie als das abführende Princip der Aloë betrachteten. Stenhouse (6), welcher das Aloïn genauer untersuchte, fand es von Robiquet's Aloëtin verschieden; es gelang ihm nicht, aus Cap- und Socotrin-Aloë Aloïn darzustellen. Zu dem letzteren Resultate kam bei einer erneuten Untersuchung auch Robiquet (7), welcher übrigens das Aloïn und das Aloëtin nur als ver-

(1) In der S. 19 angef. Abhandl. — (2) Jahresber. f. 1855, 699. Chiozza (Gerhardt's Traité de chim. organ. III, 200) hatte gefunden, dafs bei dem Kochen des Amygdalins mit verdünnter Schwefelsäure Benzoylwasserstoff und eine das Kupferoxyd in alkalischer Lösung reducirende Substanz entsteht, nebst Ameisensäure und einer Säure, die ein unkrystallisirbares Barytsalz giebt. — (3) Arch. Pharm. [2] LXXXVII, 273. — (4) J. pharm. [3] X, 167. 241; Berzelius' Jahresber. XXVII, 490. — (5) Jahresber. f. 1850, 545. — (6) Daselbst, 545 f. — (7) J. pharm. [3] XXIX, 241; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 555.

Aloïn und Aloëtin. schiedene Modificationen, die krystallinische und die amorphe, einer und derselben Substanz betrachtet. Nach Robiquet enthalten alle Sorten undurchsichtiger, im Bruche wachsartiger Aloë, d. h. solche, welche durch Eintrocknen an der Luft ohne Beihülfe von Wärme getrocknet worden seien, krystallisirbares Aloïn, alle Sorten glasartiger, der Wärme ausgesetzt gewesener Aloë hingegen amorphes Aloëtin. Das reine Aloïn oder Aloëtin sei übrigens keineswegs das purgirende Princip der Aloë: erst wenn es durch den Einflufs von Luft und Wärme verändert worden sei, wirke es in dieser Richtung. — Groves (1) wendet gegen die von Robiquet vertheidigte Ansicht ein, dafs die Barbadoes-Aloë im Gegentheil über freiem Feuer zur Trockene gebracht ist, die Socotrin-Aloë hingegen nur an der Sonne eingetrocknet zu sein scheint. Er fand, dafs auch aus der letzteren Aloë-Art Aloïn dargestellt werden kann. Grob gepulverte Socotrin-Aloë wurde in siedendes Wasser eingetragen und unter Umrühren damit während 20 Minuten zusammengelassen; die Flüssigkeit wurde nach dem Abkühlen filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure schwach angesäuert, die von dem sich ausscheidenden harzartigen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbad zu Syrupconsistenz eingedampft und dann stehen gelassen, wo nach etwa 8 Tagen das Auskrystallisiren von Aloïn begann; die ganze Menge des auskrystallisirenden Aloïns betrug, nach der Reinigung desselben durch wiederholtes Umkrystallisiren, 10 pC. von der der angewendeten Aloë.

Pikrotoxin. Das Pikrotoxin war von H. Ludwig als eine gepaarte Zuckerverbindung betrachtet worden, weil seine Lösung nach dem Kochen mit verdünnter Salzsäure aus alkalischer Kupferoxydlösung Kupferoxydul reducirt (2). Nach G. Becker (3) ist diese Ansicht irrig, sofern das

(1) Pharm. J. Trans. XVI, 128; J. pharm. [3] XXXI, 367. — (2) Jahresber. f. 1855, 699. — (3) Arch. Pharm. [2] LXXXV, 22.

Pikrotoxin auch schon vor dem Kochen mit Säure bei dem Erwärmen mit alkalischer Kupferoxydlösung diese Reduction bewirkt.

Pflanzenchemie.

Pflanzenathmen.

Untersuchungen über das Athmen der Pflanzen, welche Duchartre angestellt hat, sind nur in kurzem Auszuge (1) bekannt geworden, und die hier angegebenen Resultate veranlassen nicht, jetzt schon näher darauf einzugehen.

Assimilation des Stickstoffs.

Dafür, dafs der freie Stickstoff der Atmosphäre bei dem Wachsen der Pflanzen von diesen assimilirt werden könne, wie hauptsächlich Ville (2) darzulegen bemüht war, sprechen die Ergebnisse zahlreicher Versuche, welche Ville in der neueren Zeit angestellt und veröffentlicht hat (3). Wir gehen hier in die Einzelnheiten dieser Versuche nicht näher ein und geben nur die hauptsächlichsten Resultate summarisch an. Dafs die Pflanzen den freien Stickstoff der Atmosphäre absorbiren, läfst sich beweisen, indem man Pflanzen in einem stickstofffreien Boden und einer von Ammoniak freien Atmosphäre wachsen läfst, wo der Stickstoffgehalt der geernteten Pflanze gröfser ist als der des angewendeten Samens. Dasselbe Resultat ergiebt sich, wenn man dem Boden die gehörige Menge Salpeter oder anderen stickstoffhaltigen Dünger von bekanntem Stickstoffgehalt zusetzt; die Pflanzen entwickeln sich dann sehr kräftig und enthalten zuletzt mehr Stickstoff als in dem Samen und dem zugesetzten Dünger enthalten war. Ville zeigt, dafs die Menge des im Ammoniak- und Salpetersäuregehalt des Regenwassers dem Boden zugeführten Stick-

(1) Compt. rend. XLII, 37; Instit. 1856, 21. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 550; f. 1852, 672; f. 1854, 646; f. 1855, 704. — (3) Compt. rend. XLIII, 85. 143. 612; Instit. 1856, 342; Chem. Centr. 1856, 622. 913; Dingl. pol. J. CXLII, 310; ausführlich Ann. ch. phys. [3] XLIX, 168.

stoffs unzureichend ist, den Ueberschufs an Stickstoff in der Ernte über den Stickstoff im Samen und Dünger zu erklären. Bezüglich der Wirkung der salpeters. Salze auf die Vegetation (1) kommt Ville zu dem Resultat, dafs sie unmittelbar und direct von den Pflanzen assimilirt werden; salpeters. Kali wirkt auf die Entwickelung der Pflanzen kräftiger ein als Ammoniaksalze bei gleichem Stickstoffgehalt.

Pflanzenentwickelung.

Auf die Abhandlungen von Scheven (2) über die Wachsthumsverhältnisse der Gerstenpflanze, von Ritthausen (3) über die Zusammensetzung von Culturpflanzen, die in gleicher Vegetationszeit in verschiedenem Grade entwickelt sind, und von Alexander Müller (4) über die anorganischen Bestandtheile der Blätter der Runkelrübe zu verschiedenen Vegetationsperioden müssen wir verweisen, da sich ein gedrängterer Auszug aus denselben nicht geben läfst. (Vergl. auch bei Agriculturchemie in dem Berichte über technische Chemie.)

Unorganische Bestandtheile der Pflanzen im Allgemeinen.

Mittheilungen von Malaguti und Durocher (5) über die Vertheilung der unorganischen Bestandtheile in den hauptsächlichsten Pflanzenfamilien lassen sich nicht in gedrängterem Auszuge wiedergeben; wir müssen bezüglich dieser Untersuchungen, welche zu bestimmteren allgemeineren Resultaten noch nicht geführt haben, auf die Abhandlung selbst verweisen.

Vollständigere Analysen von Pflanzenaschen, als Beitrag zu der Erkenntnifs, ob der Unterschied, welcher die Gruppirung der Pflanzen in Species, Arten und Familien begründet, verbunden sei mit einer characteristischen qualitativen oder quantitativen Differenz ihrer unorganischen

(1) Vgl. Jahresber. f. 1855, 706 f. — (2) J. pr. Chem. LXVIII, 193; Chem. Centr. 1856, 577. 594. — (3) Aus dem 5. Berichte d. Versuchsstation zu Möckern in Chem. Centr. 1856, 871. — (4) J. pr. Chem. LXVIII, 517; LXX, 257. — (5) Compt. rend. XLIII, 384. 446. 482.

Unorganische Bestandtheile der Pflanzen im Allgemeinen.

Elemente, hat E. Witting (1) ausgeführt. In dieser Richtung untersuchte derselbe verschiedene Pflanzen, welche an demselben Orte gewachsen waren. Die Untersuchung der Aschen geschah nach H. Rose's Verfahren (2); von den Resultaten führen wir hier an den Gehalt der frischen Pflanze an Wasser, organischen Substanzen und Asche, ferner wieviel von der Asche in Wasser löslich (*a*), in heifser verdünnter Salpetersäure löslich (*b*) und in letzterer unlöslich (*c*) gefunden wurde, und die procentische Zusammensetzung der ganzen Asche. Auch die Bodenarten, auf welchen die untersuchten Pflanzen gewachsen waren, wurden theilweise untersucht (vgl. S. 684).

Analysirt wurden: *Cyperoideae: (A) Carex remota* L., *(B) Carex acuta* L., *(C) Eriophorum vaginatum* L.; *Juncaceae: (D) Juncus communis* E. Meyr; *Gramineae*; *(E) Phragmites communis* L.; alle diese Pflanzen waren auf sumpfigem Torfboden in der Nähe Berlin's nahe bei einander gewachsen, mit Ausnahme von *Phragmites communis*, welches an einem nicht entfernten Teiche wuchs. Die Analyse dieses Bodens ist unter *I* mitgetheilt. Die genannten Pflanzen sind s. g. saure Gräser; von s. g. süfsen Futtergräsern wurde untersucht *(F) Festuca elatior*, gewachsen in ziemlicher Entfernung von den vorigen auf einem weniger feuchten, an organischen Substanzen ärmeren und viel Quarzsand enthaltenden Boden *(II)*. Endlich wurden noch untersucht von *Equisetaceae*: *(G) Equisetum Telmateja* Ehrh. und *(H) Equisetum arvense* L., beide gewachsen bei Höxter in Westphalen über einem Braunkohlenlager (3).

Die Pflanze enthält frisch:

(1) J. pr. Chem. LXIX, 149; Chem. Centr. 1857, 17. — (2) Jahresber. f. 1850, 606. — (3) Nach Wicke's Mittheilung (Ann. Ch. Pharm. XCVII, 349; J. pr. Chem. LXVIII, 125) fand Brock in der Asche von *Equisetum hiemale* (die Pflanze war auf kalkreichem Boden gewachsen) 83,2 pC. Kieselerde, 13,8 kohlens. Kalk, 0,9 kohlens. Magnesia und 3,2 Thonerde.

Unorganische Bestandtheile der Pflanzen im Allgemeinen.

	A	B	C	D	E	F	G	H
Wasser .	52,75	69,60	57,13	62,00	36,85	74,58	bei 100° getrockn.	78,45
Organ. S.	45,18	29,28	41,65	36,58	61,61	22,45	71,43	17,48
Asche .	2,07	1,12	1,22	1,42	1,54	2,97	28,57	4,07

Die Zusammensetzung der unorganischen Bestandtheile der Pflanze ergab sich :

	A	B	C	D	E	F	G	H
a	49,15	57,56	47,43	66,80	33,14	45,08	17,77	40,42
b	29,45	31,59	32,03	25,84	39,36	33,24	16,70	20,42
c	21,40	10,85	20,54	7,36	27,50	21,68	65,53	39,16
KCl	2,81	4,90	0,84	3,47	12,15	11,56	9,92	12,09
NaCl	10,23	7,28	2,40	16,82	1,70	9,16	1,12	0,84
KO	23,52	37,94	28,52	32,91	9,80	18,14	1,23	11,32
NaO	0,72	0,85	1,15	0,63	0,14	0,32	0,003	0,03
CaO	7,86	7,90	10,48	5,77	19,90	4,86	2,11	17,01
CaO, CO_2	—	—	—	—	—	7,74	10,67	—
MgO	9,22	7,36	4,38	6,71	4,26	1,50	0,62	2,81
MgO, CO_2	—	—	—	—	—	5,02	2,24	—
Fe_2O_3	2,28	1,39	3,86	4,41	3,52	3,87	1,33	0,70
MnO	1,45	2,02	3,74	2,51	1,50	0,83	0,12	0,02
PO_5	4,95	7,66	6,10	5,45	7,48	7,32	1,28	2,75
SO_3	1,93	1,36	2,18	2,20	1,45	1,67	2,65	9,98
CO_2	4,75	4,86	4,59	9,98	2,99	5,28	0,49	0,98
SiO_3	30,33	16,98	32,26	9,14	35,11	22,73	66,15	41,40

Von den oben erwähnten Bodenarten enthielt im frischen Zustande

I	85,25 pC. Wasser	13,29 organ. Subst.	1,46 Mineralsubst.
II	14,20 „ „	6,12 „ „	79,68 „

100 Th. der im Boden enthaltenen Mineralsubstanzen gaben an Wasser das unter *a*, an Salpetersäure das unter *b* Angeführte ab, und hinterliefsen einen wie unter *c* angegeben zusammengesetzten Rückstand.

a	*I*	*II*	*b*	*I*	*II*	*c*	*I*	*II*
KCl	Spur	0,01	CaO	4,70	0,48	CaO	0,34	0,14
NaCl	0,07	0,01	MgO	1,17	0,08	MgO	0,08	0,04
KO	0,42	0,06	Fe_2O_3	5,79	0,45	Fe_2O_3	0,66	0,11
CaO	0,47	0,08	MnO	1,34	0,06	MnO	0,11	—
PO_5	0,02	Spur	Al_2O_3	1,93	0,52	Al_2O_3	1,84	0,31
SO_3	0,76	0,13	PO_5	3,35	0,13	SiO_3	76,58	97,37
SiO_3	0,42	0,02						

Witting stellt die Besprechung der allgemeineren Resultate, in welchen Beziehungen die unorganischen Bestandtheile zum vegetativen Leben stehen, für später in Aussicht, wenn er eine Reihe von Analysen der Aschen von Seepflanzen mitgetheilt haben wird. Bezüglich der Bemerkungen, welche er an die vorstehend aufgeführten Analysen knüpft, verweisen wir auf die Abhandlung.

Epidermis der Pflanzen.

Payen hatte schon früher angegeben, dafs die Epidermis der verschiedensten Pflanzentheile erhebliche Mengen stickstoffhaltiger Substanz, Kieselerde und Fett enthält. Er theilt jetzt (1) Analysen mit von der Cuticula des Stammes von *Cactus peruvianus* (*A*) und der Epidermis einer gelben Kartoffelart (*B*). 100 Th. trockener Substanz enthielten :

	Stickstoff	stickstoff-halt. Subst.	Fett	Kieselerde	Salze	Cellulose
A	2,01	13	9,09	2,66	6,67	68,58
B	1,89	9,04	8,40	1,14	10,40	76,08

Agaricus edulis.

Lefort (2) untersuchte den efsbaren Champignon und fand darin an organischen Bestandtheilen : Cellulose, Mannit, Pflanzeneiweifs, gährungsfähigen Zucker, stickstoffhaltiges Fett (schmelzbar bei 35°, unangenehm riechend, nicht verseifbar; darin 56,6 pC. C, 10,8 H, 32,0 O, 0,6 N), Fumar-, Citron- und Aepfelsäure, einen Farbstoff und ein aromatisches Princip. In dem ganzen Schwamm, nach dem Trocknen bei 110°, fand er 2,8 bis 2,9 pC. Stickstoff, in dem Hut 3,4, in dem Stiel 0,3, in den Sporen sammt Hymenium 2,1 pC. Stickstoff.

Andere Resultate erhielt Gobley (3) bei der Untersuchung des efsbaren Champignons. Er fand namentlich darin keinen gährungsfähigen Zucker; das darin enthaltene Fett bestehe aus Oleïn und Margarin und einer besonderen,

(1) Compt. rend. XLII, 1193; Instit. 1856, 234; J. pr. Chem. LXX, 255; Chem. Centr. 1856, 656. — (2) Compt. rend. XLII, 90; Instit. 1856, 58; J. pharm. [3] XXIX, 190; Chem. Centr. 1856, 618. — (3) J. pharm. [3] XXIX, 81.

als *Agaricin* bezeichneten Fettart, die bei 148 bis 150° schmelze, durch Alkalien nicht angegriffen werde und 78,4 pC. C, 11,1 H und 10,5 O enthalte. Nach Gobley ist die mittlere Zusammensetzung des Champignons : 90,5 pC. Wasser; 0,6 Pflanzeneiweifs; 3,2 Cellulose; 0,25 Oleïn, Margarin und Agaricin; 0,35 Mannit; 3,8 durch Wasser und Alkohol ausziehbare Extractivstoffe; 0,85 Chlornatrium, Chlorkalium, phosphors., citrons., äpfels. und fumars. Kali; 0,45 Chlorammonium, phosphors. und kohlens. Kalk u. a.

Euchema spinosum.

Oudemans (1) hat *Euchema spinosum* Ag. (das s. g. Agar-Agar), eine Seepflanze, aus welcher in Ostindien eine efsbare Gallerte gewonnen wird, untersucht. Bemerkenswerthe Resultate wurden nicht erhalten.

Flechten.

Von einer Arbeit Gerding's über die Flechten ist nur der Anfang veröffentlicht worden (2); Gerding theilt hier mit, dafs er aus der *Parmelia physodes* einen besonderen weifsen krystallinischen, als *Physodin* bezeichneten Stoff ausgezogen habe, welchen er als $C_{20}H_{11}O_{15}$ betrachtet und der bei etwa 125° oder bei Einwirkung concentrirter Schwefelsäure unter Verlust von 2 HO zu einem rothen, als *Physodeïn* bezeichneten Körper werde.

Lycopodium Chamaecyparissus.

Kamp (3) theilt als vorläufige Notizen einige Angaben über eigenthümliche Substanzen mit, welche er aus dem Kraute von *Lycopodium Chamaecyparissus* erhielt. Wir führen für jetzt nur an, dafs er einen in Wasser, Alkohol und Aether leichtlöslichen, krystallisirbaren Bitterstoff isolirte, welcher eine gepaarte Zuckerverbindung zu sein scheint; weiter unterscheidet Kamp eine in kaltem Wasser unlösliche, in Alkohol und in Aether erst bei dem Erhitzen reichlicher lösliche, bei 76 bis 100° schmelzende, in Alkalien lösliche, amorphe Substanz als *Lycostearon* (dieses

(1) Aus Tijdschrift voor Wetensch. Pharm. in Arch. Pharm. [2] LXXXVII, 283. — (2) Arch. Pharm. [2] LXXXVII, 1; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 684. — (3) Ann. Ch. Pharm. C, 298; im Ausz. J. pr. Chem. LXX, 371.

zeigte sich dem Aequivalentverhältnifs $C_{18}H_{15}O_2$ entsprechend zusammengesetzt), und eine in Wasser unlösliche, in Alkohol und in Aether reichlich lösliche, in kalten wässerigen Alkalien unlösliche, bei 170° zu schmelzen beginnende Substanz als *Lycoresin* (dieses ergab sich dem Aequivalentverhältnifs C_9H_8O entsprechend zusammengesetzt).

Lycopodium denticulatum.

Solms-Laubach (1) fand in der Asche des (im Gewächshause cultivirten) *Lycopodium denticulatum* 2 pC. Thonerde und 42 pC. Kieselerde, sehr abweichend von dem Thonerde- und Kieselerdegehalt, welcher früher für die Asche von *Lycopodium Chamaecyparissus* und *L. clavatum* gefunden war (2).

Aspidium filix mas u. A. filix femina.

Struckmann (3) untersuchte die Asche der Wedel *A* von *Aspidium filix mas* und *B* von *Aspidium filix femina.* Die Pflanzen waren im Gebiete des bunten Sandsteins bei Göttingen gewachsen; die Wedel wurden im October gesammelt. Nach dem Trocknen bei 100° gaben die Wedel von *A* 9,2 pC. Asche (darin 58,8 pC. in Wasser Lösliches), die Wedel von *B* 8,1 pC. Asche (darin 61 pC. Lösliches). Für die Zusammensetzung der Aschen fand Struckmann:

	CO_2	PO_5	SO_3	SiO_3	KCl	KO	NaO	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_3O_4	Summe
A	15,24	2,10	4,44	3,60	25,40	16,65	4,36	15,40	6,80	2,40	0,80	0,21	97,40
B	15,34	2,77	5,47	3,20	22,10	15,75	7,26	17,86	6,40	2,20	0,33	0,12	98,80

Cibotium Cumingii.

Unter der Bezeichnung *Penghawar Djambi* oder *Pakoe Kidang* wird eine als blutstillendes Mittel gerühmte Drogue aus Ostindien nach Holland gebracht, welche der mit Haaren besetzte Stamm von *Cibotium Cumingii*, einer zur Familie der Farnkräuter gehörigen Pflanze, ist. J. M. van Bemmelen (4) hat diese Substanz untersucht und in ihr Pflanzenwachs, ein indifferentes und ein negatives Harz, eine geringe Menge eisengrünender Säure, Quellsäure, eine

(1) Ann. Ch. Pharm. C, 297; J. pr. Chem. LXX, 373; Chem. Centr. 1857, 159. — (2) Jahresber. f. 1852, 800. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCVII, 143; J. pr. Chem. LXVIII, 379; Chem. Centr. 1856, 187. — (4) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 321.

der Quellsatzsäure ähnliche und eine den Humussäuren beizuzählende Säure gefunden.

Krappwurzel.

Ueber die Pektinkörper, welche im Krapp und den im Handel vorkommenden Producten desselben enthalten sind, hat Schützenberger (1) Mittheilungen gemacht. Wir müssen auf die Abhandlung verweisen.

Wurzeln von Chaerophyllum bulbosum.

Payen (2) hat die fleischige Wurzel von *Chaerophyllum bulbosum (A)*, die in Frankreich als Nahrungsmittel angebaut zu werden anfängt, untersucht und die Zusammensetzung derselben mit der der Kartoffel (einer gelben Varietät, *B*) verglichen. Er fand :

	A	*B*
Wasser	68,618	74,00
Stärkmehl und Aehnliches	28,634	21,20
Rohrzucker	1,200	—
Albumin u. a. stickstoffhaltige Substanzen	2,600	1,50
Fett	0,348	0,10
Unorganische Stoffe	1,500	1,56
Cellulose u. Pektinsubstanzen	2,100	1,64

Altheewurzel.

W. Fiedler (3) fand in den getrockneten Altheewurzeln : Zellgewebe, Stärkmehl, Schleim, unkrystallisirbaren Zucker, eine organische Säure (wahrscheinlich Aepfelsäure), Fett, wenig Phosphorsäure, eine geringe Menge einer krystallisirbaren Substanz (wahrscheinlich Asparagin); er giebt auch eine Uebersicht der von anderen Chemikern bei der Untersuchung dieser Wurzeln erhaltenen Resultate.

Cannabis indica.

G. Martius (4) untersuchte, um die Bestandtheile des indischen Hanfes kennen zu lernen, ein *Extractum Cannab. ind. alcoholicum;* Wasser entzog diesem etwa 8 bis 10 pC., bestehend aus Gummi, Zucker, verhältniſs-

(1) Aus d. Bull. de la soc. industr. de Mulhouse 1855, Nr. 132 in Dingl. pol. J. CXL, 55; Polytechn. Centralbl. 1856, 292; Chem. Centr. 1856, 203; Chem. Gaz. 1856, 176. — (2) Compt. rend. XLIII, 769; Chem. Centr. 1856, 923. — (3) Arch. Pharm. [2] LXXXVII, 276; Chem. Centr. 1856, 765. — (4) Studien über den Hanf (Dissertation), Erlangen 1855; N. Jahrb. Pharm. V, 129; im Ausz. Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 303; N. Repert. Pharm. IV, 529; Chem. Centr. 1856, 225.

mäfsig viel salpeters. Kali, Chlorammonium, phosphors. Kalk und geringen Mengen einer organischen Säure; aus dem saftgrünen Rückstand liefsen sich bestimmte Bestandtheile nicht isoliren (kalter 83procentiger Weingeist entzog dem Extract ein klebriges bitteres Harz). Bei der Destillation des getrockneten Krauts mit Wasser ging eine sehr geringe Menge eines gelblichen flüchtigen Oels über, das sauerstoffhaltig zu sein und besondere medicinische Wirkungen nicht zu besitzen schien. 100 Th. bei 100° getrocknetes Hanfkraut gaben 18,1 Asche. Die Zusammensetzung der Asche (nach Abzug von 4,5 Kohlensäure und 16,5 Kohle und Sand auf 100 berechnet) war :

KO	NaO	CaO	MgO	Fe_2O_3, PO_5	SO_3	PO_5	Cl	SiO_3
13,6	1,4	32,0	10,4	8,8	0,3	10,1	1,2	22,1

Rhabarber.

E. Kopp (1) untersuchte den Saft des in einigen Gegenden Englands als Nahrungsmittel cultivirten Rhabarbers; er fand in diesem Saft Citronsäure und erhebliche Mengen Aepfelsäure (so dafs er glaubt, die Pflanze könne vortheilhaft zur Darstellung der Aepfelsäure angewendet werden), auch Zucker.

Trapa natans.

Gorup-Besanez (2) hat auf den bedeutenden Eisen- und Mangangehalt der Asche einer Wasserpflanze, *Trapa natans*, aufmerksam gemacht. Die unter dem Wasserspiegel liegenden Organe gaben eine dunkelbraune Asche, in welcher (für kohlensäure-, kohle- und sandfreie Asche) 6,01 pC. phosphors. Eisenoxyd, 19,65 Eisenoxyd und 13,85 Manganoxydoxydul gefunden wurden. Die Asche der über dem Wasserspiegel befindlichen Organe zeigte einen bedeutend geringeren Eisen- und Mangangehalt. Das Wasser des Teiches, in welchem die Pflanze wuchs, war stark manganhaltig.

(1) Compt. rend. XLIII, 475; J. pr. Chem. LXX, 307; Dingl. pol. J. CXLIV, 458. — (2) Ann. Ch. Pharm. C, 106; J. pr. Chem. LXX, 240; Chem. Centr. 1856, 894.

Brayera anthelmintica.

Harms (1) erhielt von lufttrockenem Kousso 6,05 pC. Asche, und fand diese zusammengesetzt (nach Abzug von Kohle und Sand auf 100 berechnet) :

CO_2	SO_3	PO_5	SiO_3	Fe_2O_3, PO_5	NaCl	Al_2O_3	MgO	CaO	NaO	KO	Mn_3O_4
13,58	1,90	14,43	8,14	5,50	7,38	1,97	6,43	13,87	13,41	13,89	Spur

Atropa Belladonna.

Muck (2) fand in den im Juni kurz vor dem Ausbrechen der Blüthen gesammelten Blättern von *Atropa Belladonna* 14,9 pC. Trockenrückstand bei 100°, und in den bei 100° getrockneten Blättern 12,5 pC. Asche von der Zusammensetzung :

KO	NaO	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	CuO	Cl	SO_3	PO_5	SiO_3	CO_2
27,44	15,14	13,32	5,62	0,01	0,23	0,01	7,98	5,15	6,82	5,10	13,22

Galium Mollugo.

Vielguth (3) fand bei der Untersuchung von *Galium Mollugo* L. (der ganzen Pflanze, mit Ausnahme der Wurzel) darin ein stearoptenartiges ätherisches Oel, Chlorophyll, fettes Oel, Wachs, Harz, Albumin, Stärkmehl, Zucker, Bitterstoff, Oxalsäure, eisengrünende Gerbsäure (Aspertannsäure), Citronsäure, Rubichlorsäure. Die lufttrockene Pflanze ergab 7,6 pC. Asche, welche enthielt :

KO	NaO	CaO	MgO	Al_2O_3	Mn_3O_4	Fe_2O_3	Cl	SO_3	PO_5	SiO_3	Sand	CO_2
14,5	5,5	23,4	7,6	0,3	Spur	0,5	1,3	5,9	10,4	11,1	4,0	15,4

Birnen. Aepfel.

E. Wolff (4) untersuchte 9 Birnen- und 8 Aepfelsorten. Wir können hier nur die Durchschnittszahlen aufnehmen, nach welchen gefunden wurden :

	Wasser	Trockne Substanz	Unlösl. Subst. (Treber)	Im Saft gelöste Substanz	Zucker	Pektin, Eiweifs u. Salze	Freie Säure (Aepfelsäure)
Birnen :	80,02	19,98	6,58	13,48	9,26	3,01	0,58
Aepfel :	84,74	15,26	2,76	12,25	7,46	4,23	0,82

H. Ludwig (5) machte Mittheilungen über die Be-

(1) Arch. Pharm. [2] LXXXVIII, 165; Chem. Centr. 1856, 944. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 544; Chem. Centr. 1856, 848. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 187; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 423. — (4) Aus d. Württemb. Wochenblatt f. Land- u. Forstwirthsch. 1856, Nr. 18 in Chem. Centr. 1857, 13; Dingl. pol. J. CXL, 319. — (5) Arch. Pharm. [2] LXXXV, 269.

standtheile der Aepfel und Vogelbeeren und über *Extr. ferri pomatum*.

Vogelbeeren.

Beeren von Lonicera Xylosteum.

Enz (1) untersuchte die Beeren von *Lonicera Xylosteum*. Aus diesen hatte Hübschmann (2) einen krystallisirbaren Bitterstoff erhalten und als *Xylosteïn* bezeichnet; Enz hat diesen Bitterstoff gleichfalls dargestellt und giebt an, dafs er durch Säuren in der Wärme zu Zucker und anderen Producten zerlegt werde. Die frischen Beeren enthalten nach Enz 86,4 pC. Wasser, geben an Aether 2,3 pC. ab (eisengrünenden Gerbstoff, Aepfelsäure und Kalksalze, Xylosteïn, Wachs, fettes Oel, scharfe Materie, Spuren ätherischen Oels), an Weingeist 6,2 pC. (gährungsfähigen Zucker, eisengrünenden Gerbstoff, Aepfelsäure, scharfe Materie, Xylosteïn, Kalksalze, rothen Farbstoff), an Wasser 2,9 pC. (klebrige stickstoffhaltige Materie, Gummi, Pektin, Weinsäure, Aepfelsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure verbunden mit Kalk, Kali und Magnesia), und enthalten 2,2 pC. Pflanzenfaser. Die frischen Beeren ergaben 1 pC. Asche, von der Zusammensetzung:

KO	NaO	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	PO_5	Cl	SiO_3	CO_2
22,8	9,5	28,5	8,2	0,1	0,7	4,8	16,2	1,3	2,9	10,0

Früchte von Prunus spinosa.

Nach Schreiner (3) enthalten die Schlehen neben Aepfelsäure auch Weinsäure und eisengrünende Gerbsäure. Die frischen Schlehen ergaben 65,4 pC. Wasser und 0,72 pC. Asche; letztere enthielt:

KO	NaO	CaO	MgO	Fe_2O_3	MnO	Al_2O_3	Cl	SO_3	PO_5	SiO_3	CO_2
34,8	4,8	9,6	6,2	0,9	Spur	0,5	0,8	1,8	10,5	7,0	24,1

Früchte von Juniperus communis.

Steer (4) machte Mittheilungen über die Bestandtheile der Wachholderfrüchte und die Verwendung des Saftes derselben.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 196; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 393. — (2) Verhandl. d. schweizer. Apothekervereins 1845. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 207. — (4) Wien. Acad. Ber. XXI, 383; Chem. Centr. 1856, 949.

Rochleder (1) hat als einen Beitrag zur Kenntnifs der Pektinkörper mitgetheilt, dafs die Früchte von *Syringa vulgaris* nach Payr's und die von *Gardenia grandiflora* nach L. Mayer's Untersuchung Pektinkörper enthalten, die in ihrer Zusammensetzung mit denen der Aepfel, Birnen u. a. übereinstimmen.

Früchte von Syringa vulgaris.

Payr stellte aus den Früchten von *Syringa vulgaris* die pektinartige Substanz dar durch Kochen der ersteren mit Wasser, Fällen des braunen Decocts mit einfach-essigs. Bleioxyd, Behandeln des in Wasser vertheilten braungelben Niederschlags mit Essigsäure, wo theilweise Lösung eintrat, Zersetzen des ungelöst Bleibenden mittelst Schwefelwasserstoff, Vermischen des concentrirten und mit Thierkohle behandelten Filtrats mit Salzsäure und dann mit wasserfreiem Weingeist. Die sich ausscheidende Gallerte, durch wiederholtes Lösen in salzsäurehaltigem Wasser und Ausfällen mit Weingeist farblos erhalten, ergab (nach Abzug der Asche) die Zusammensetzung $C_{64}H_{46}O_{62}$; nach mehrstündigem Erhitzen der Lösung in salzsäurehaltigem Wasser auf 100° schied sich bei dem Erkalten ein weifses Pulver ab, bei 100° getrocknet $C_{64}H_{50}O_{66}$.

Früchte der Gardenia grandiflora. (S. g. chinesische Gelbschoten.)

Aus den s. g. chinesischen Gelbschoten stellte L. Mayer die Gallerte dar durch Auskochen der vorher mit Weingeist erschöpften Substanz mit Wasser, Vermischen der colirten Flüssigkeit mit Salzsäure und wasserfreiem Weingeist, und wiederholtes Lösen der ausgefällten Gallerte in angesäuertem Wasser und Ausscheiden mittelst Weingeist. Der so erhaltene farblose Gallertkörper ergab (nach Abzug der Asche) die Zusammensetzung $C_{64}H_{47}O_{63}$, und verhielt sich beim Erhitzen in salzsäurehaltigem Wasser wie der aus den Syringa-Früchten dargestellte.

(1) Wien. Acad. Ber. XX, 527; J. pr. Chem. LXIX, 213.

Früchte von Alnus incana.

R ö t h e (1) untersuchte die Asche der Früchte der grauen Erle *(Alnus incana D. C.)*, *A* gewachsen auf dem Kalkboden zwischen dem Lech und der Wertach, *B* gewachsen auf dem Thonboden der Höhe zwischen der Wertach und Schmutter bei Augsburg. Der Aschengehalt der Anfangs Januar gesammelten (wie getrockneten?) Früchte betrug bei *A* 1,944, bei *B* 2,582 pC. Die Aschen ergaben, nach Abzug von Kohlensäure, Kohle und Sand :

	KO	NaO	CaO	MgO	Fe_2O_3	Mn_3O_4	PO_5	SO_3	NaCl	SiO_3
A	42,90	0,81	26,95	8,29	1,91	Spur	9,75	4,65	0,19	4,54
B	32,33	2,20	34,44	7,74	2,11	0,73	16,17	2,20	0,24	1,83

Er hebt hervor, dafs die Summen der Sauerstoffmengen der Basen sich in beiden Analysen fast gleich ergeben. Er hat ferner einige Angaben über die Bodenarten, auf welchen die untersuchten Früchte gewachsen, und namentlich über ihren Gehalt an durch Salzsäure ausziehbaren Substanzen zugefügt.

Früchte von Juglans regia.

R e i s c h a u e r und A. V o g e l d. j. (2) fanden, dafs in dem Saft von frischen Wallnufsschalen ein gelber, auf Zusatz von Ammoniak sich violett färbender Körper enthalten ist. Durch Schütteln des Saftes mit Aether, Verdunsten der gelben oder grünen ätherischen Lösung und Behandeln des Rückstands mit Alkohol zur Lösung der harz- und chlorophyllartigen Substanzen wurde die gelbe Substanz als ein aus mikroscopischen Nadeln bestehendes Pulver isolirt. Sie ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, sublimirt etwas über 100° zu rothgelben Nadeln, wird durch Ammoniak und auch durch fixe Alkalien und alkalisch reagirende Salze prächtig roth gefärbt; die rothe Lösung in Ammoniak giebt auf Zusatz von Salzsäure einen braunrothen flockigen, in Ammoniak mit rother Farbe löslichen

(1) IX. Bericht d. naturhist. Vereins in Augsburg (1856), 29. — (2) Aus N. Repert. Pharm. V, Heft 3 in N. Jahrb. Pharm. VI, 96; Instit. 1857, 71.

Niederschlag. Die gelbe Substanz ist stickstofffrei; zu genauerer Untersuchung reichte die Quantität nicht hin.

Samen von Lolium temulentum.

Ramdohr (1) fand in dem lufttrockenen Samen von *Lolium temulentum* 10,9 pC. Wasser, in dem bei 100° getrockneten 2,5 pC. Asche, 1,2 pC. Stickstoff, 29,4 pC. Stärkmehl. Die Asche enthielt (nach Abzug von 1,03 pC. Kohlensäure und 4,25 pC. Kohle und Sand auf 100 berechnet):

KO	NaO	CaO	MgO	Fe_2O_3,PO_5 u. Al_2O_3,PO_5	NaCl	Mn_3O_4	SiO_3	SO_3	PO_5
29,4	8,3	6,1	9,4	8,0	0,2	Spur	30,1	0,2	18,3

Nähere Bestandtheile des Thierkörpers. Fibrin.

Es war früher (2) gefunden worden, dafs bei der Fäulnifs des Fibrins unter Wasser eine durch Hitze coagulirbare, die Eigenschaften des Albumins zeigende Substanz entsteht. Nach Gunning (3) bildet sich bei dieser Fäulnifs, doch wohl als secundäres Product aus dem zuerst entstehenden Albumin, auch eine caseïnartige Substanz. Wird, nachdem sich alles Fibrin zu einer schleimigen Flüssigkeit gelöst hat, die ammoniakalische Lösung mit Essigsäure gesättigt, der bei dem Kochen sich bildende flockige Niederschlag abfiltrirt, und das Filtrat nun mit Essigsäure versetzt, so entsteht ein starker Niederschlag (um so reichlicher, je weiter die Fäulnifs vorgeschritten und je geringer die Menge des bei dem Kochen Coagulirenden war), welcher sich in überschüssiger Essigsäure leicht löst und die Reactionen der s. g. Proteïnsubstanzen zeigt. Durch Lab läfst sich diese caseïnartige Substanz nur coaguliren, wenn etwas Milchzucker zugesetzt ist; sie wird bei dem Kochen

(1) Zeitschr. Pharm. 1856, 51; Arch. Pharm. [2] LXXXVI, 20; Chem. Centr. 1856, 349. — (2) Jahresber. f. 1849, 490. 500. — (3) J. pr. Chem. LXVII, 52; Chem. Centr. 1856, 107.

durch Chlorcalcium oder schwefels. Magnesia nicht gefällt und bildet auch bei dem Abdampfen an der Luft keine Haut; sie ist also mit dem gewöhnlichen Caseïn nicht identisch.

Harnstoff.

Nach Untersuchungen von Natanson (1) sind Carbamid und Harnstoff identisch. Wird kohlens. Aethyl mit Ammoniak in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100° erhitzt, so entsteht nur Urethan, aber bei der Erhitzung bis zu etwa 180° wird das Urethan durch die Einwirkung des überschüssigen Ammoniaks zu Harnstoff. Wird die wässerige Flüssigkeit (im leeren Raum der Röhre ist Urethan sublimirt) zur Trockne abgedampft und der Rückstand längere Zeit bei 100° erhalten, so verflüchtigt sich das Urethan und Harnstoff (dem man etwa noch zurückgehaltenes Urethan durch Auswaschen mit Aether entziehen kann) bleibt zurück, welcher als solcher nach Eigenschaften und Verhalten und nach der Zusammensetzung der oxals. Verbindung constatirt wurde. — Regnault (2) hatte bei der Einwirkung von Phosgengas auf Ammoniakgas eine weifse Salzmasse erhalten, welche Chlorammonium und eine Substanz enthielt, die er als dem Harnstoff isomer betrachtete und als Carbamid bezeichnete. Nach Natanson ist in dieser Salzmasse neben Chlorammonium Harnstoff enthalten. Der letztere bildet sich im Vergleich zum Chlorammonium in geringerer Menge, wenn nicht die beiden Gase sorgfältigst von Feuchtigkeit befreit zusammengebracht werden; zur Isolirung des Harnstoffs zersetzt man das Chlorammonium der Salzmasse mittelst überschüssig zugefügten Barytwassers, bringt die Flüssigkeit im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure zur Trockene und zieht aus dem Rückstand den Harnstoff mittelst wasserfreien Alkohols aus, dampft die alkoholische Lösung wieder ein, löst

(1) Ann. Ch. Pharm. XCVIII, 287; im Ausz. J. pr. Chem. LXIX, 255; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VI, 227; Ann. ch. phys. [3] XLVIII, 109. — (2) Ann. ch. phys. [2] LXIX, 180.

Harnstoff. den Rückstand in Wasser, schlägt etwa noch vorhandenen Baryt durch kohlens. Ammoniak nieder, und läfst aus der concentrirten Flüssigkeit durch Zusatz von Salpetersäure salpeters. Harnstoff sich ausscheiden.

Béchamp (1) hat gefunden, dafs die eiweifsartigen Körper durch Oxydation mittelst übermangans. Kali's zu Harnstoff umgewandelt werden können. — Vorläufige Versuche zeigten ihm, dafs bei gewöhnlicher Temperatur der Harnstoff durch übermangans. Kali in wässeriger Lösung nicht verändert wird; erst bei 80 bis 100° entwickelt sich etwas Stickgas und die Flüssigkeit enthält dann viel Ammoniak. Bei diesen Versuchen wurden äquivalente Gewichtsmengen Harnstoff und übermangans. Kali in der 20fachen Menge Wasser gelöst angewendet. Setzt man für je 1 Aeq. übermangans. Kali 2 Aeq. Schwefelsäure zu, so zeigt sich in der Kälte nur schwache Gasentwickelung, die aber bei dem Erwärmen gegen 100° sehr lebhaft wird; das entstehende Gas enthält 2 Vol. Kohlensäure auf 1 Vol. Stickgas, und in der Flüssigkeit bleibt, aufser ausgeschiedenem Manganhyperoxyd, schwefels. Kali und schwefels. Ammoniak ($C_2H_4N_2O_2 + Mn_2O_7 = 2\ CO_2 + N + NH_4O + 2\ MnO_2$). Hiernach ist bei der Oxydation der eiweifsartigen Stoffe mittelst übermangans. Kali's eine Zerstörung des sich bildenden Harnstoffs nicht zu befürchten, so lange die Flüssigkeit schwach alkalisch oder neutral ist. — Löst man 10 Th. Eiweifs in dem 30fachen Gewicht Wasser und setzt 75 Th. übermangans. Kali hinzu, so tritt lebhafte Einwirkung ein, die aber bald wieder aufhört; erwärmt man auf 40° und fügt von Zeit zu Zeit verdünnte Schwefelsäure hinzu, so dafs die Flüssigkeit stets schwach alkalisch reagirt, so läfst sich die Einwirkung in ziemlich raschem Gange erhalten; wird nach eingetretener Entfärbung die Flüssig-

(1) Ann. ch. phys. [3] XLVIII, 348; J. pharm. [3] XXXI, 32; Cimento IV, 155; Ann. Ch. Pharm. C, 247; im Ausz. Chem. Centr. 1857, 127.

keit filtrirt, das Filtrat mittelst verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt und im Wasserbade auf ein kleines Volum eingeengt, dann starker Weingeist zugesetzt, die von dem ausgeschiedenen schwefels. Kali und schwefels. Ammoniak getrennte Flüssigkeit zu Syrupconsistenz gebracht und dieser Rückstand mit heifsem wasserfreiem Weingeist behandelt, so zieht dieser Harnstoff aus. — Bei der Einwirkung des übermangans. Kali's auf das Eiweifs wird die Mischung zuerst gallertartig, dann wieder flüssig. Wird das übermangans. Kali nur allmälig und in unzureichender Menge zu der Eiweifslösung gebracht, so giebt die entfärbte Flüssigkeit nach dem Filtriren bei dem Neutralisiren mit verdünnter Schwefelsäure einen weifsen flockigen, eiweifsartig aussehenden Niederschlag (dieses Product bildet sich auch bei Anwendung anderer Proteïnsubstanzen an der Stelle des Eiweifses). Fährt man mit dem Zusatz von übermangans. Kali und der theilweisen Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure fort, so tritt ein Zeitpunkt ein, wo das Filtrat bei dem Neutralisiren mit Schwefelsäure diesen Niederschlag nicht mehr giebt; auf Zusatz von Weingeist zu der concentrirten Flüssigkeit scheidet sich dann schwefels. Kali mit nur wenig schwefels. Ammoniak aus, und die zu Extractconsistenz eingedampfte weingeistige Flüssigkeit giebt an wasserfreien Weingeist Harnstoff ab, während das Kalisalz einer nicht genauer untersuchten stickstoffhaltigen Säure ungelöst bleibt. — Bei der oben beschriebenen Oxydation des Eiweifses mittelst übermangans. Kali's bilden sich keine Säuren der Reihe $C_nH_nO_4$; es entwickelt sich dabei kein Gas (bei dem Neutralisiren mit Schwefelsäure entweicht reine Kohlensäure; aller Stickstoff des Eiweifses bleibt in der Flüssigkeit in Form von Ammoniak, Harnstoff und der eben erwähnten stickstoffhaltigen Säure). — Wird die Oxydation nur mittelst übermangans. Kali's (ohne zeitweisen Zusatz verdünnter Schwefelsäure?) bewirkt, so mufs man bis auf 80° erhitzen und in der Flüssigkeit sind dann nur Spuren von Harnstoff enthalten; wird

Harnstoff.

Harnstoff. aufserdem das übermangans. Kali in schwachem Ueberschufs angewendet, so findet man nur Ammoniak als Rückstand von der eiweifsartigen Substanz. — Blutfibrin schien sich leichter zu Harnstoff umwandeln zu lassen, als Eiweifs oder Kleber. Fibrin und Kleber lösen sich bei der Einwirkung des übermangans. Kali's, ohne zuerst eine gallertartige Masse zu bilden, und geben dieselben Producte wie Eiweifs.

Hlasiwetz (1) hat eine Anzahl neuer Verbindungen des Harnstoffs mit organischen Säuren beschrieben. Eine Lösung von 2 Th. Harnstoff und 1 Th. Bernsteinsäure giebt prismatische Krystalle mit zugespitzten Enden, $2\ C_2H_4N_2O_2,\ C_8H_4O_6 + 2\ HO$ (bei 100° findet kein Gewichtsverlust statt), welche weniger schwerlöslich in kaltem Wasser sind als die oxals. Verbindung, sauer reagiren, bei 145° schmelzen und sich stärker erhitzt zersetzen (dabei entsteht ein faserig-krystallinisches Sublimat von den Eigenschaften des Succinimids); eine Lösung dieser Krystalle löst in der Wärme Magnesia, Zinkoxyd u. a. in reichlicher Menge und ohne Ammoniakentwickelung, bei einem gewissen Grad der Sättigung scheidet sich basisches bernsteins. Salz aus und aus der abfiltrirten Flüssigkeit krystallisiren neutrales bernsteins. Salz und reiner Harnstoff. Mit Korksäure und Pimelinsäure liefsen sich keine Verbindungen erhalten, eben so wenig mit den Säuren $C_nH_nO_4$, mit Benzoësäure, Zimmtsäure, Hippursäure oder Phenol. Auch mit Pikrinsäure liefs sich keine Verbindung erhalten, während eine heifse Lösung von 2 Th. Harnstoff und 1 Th. Styphninsäure eine Verbindung beider Substanzen in gelben nadelförmigen oder blätterigen Krystallen ausscheidet; Hlasiwetz giebt nach der Bestimmung des Stickstoffgehalts dafür die Formel $2\ C_2H_4N_2O_2,\ C_{12}H_2(NO_4)_2O_3$ (die Krystalle verlieren bei 100° Nichts an

(1) Wien. Acad. Ber. XX, 207; J. pr. Chem. LXIX, 100; Chem. Centr. 1856, 481; Chem. Gaz. 1856, 321.

Harnstoff.

Gewicht). Eine Lösung von Harnstoff und Weinsäure, welche ersteren etwas überschüssig enthält, giebt nach der Concentration zu Syrupdicke und langem Stehen prismatische, sauer reagirende Krystalle $C_2H_4N_2O_2$, 2 $C_8H_4O_{10}$ + HO (nur der Stickstoffgehalt wurde bestimmt), deren Lösung sich gegen Metalloxyde wie die der Bernsteinsäureverbindung verhält. Eben so wie diese Verbindung wurde eine von Harnstoff und Citronsäure dargestellt, welche ähnlich wie die letztere Säure krystallisirt und deren Zusammensetzung der Formel $C_2H_4N_2O_2$, $C_{12}H_5O_{11}$ + 2 HO entsprach. Aus der erkaltenden Lösung von 4 Th. Harnstoff und 1 Th. Mekonsäure scheiden sich prismatische schuppige Krystalle aus, 3 $C_2H_4N_2O_2$, $C_{14}HO_{11}$ + 3 HO. Mit Chinasäure und Asparaginsäure wurden keine Verbindungen erhalten. Die Lösung von 1 Th. Parabansäure und 1,5 Th. Harnstoff in siedendem Wasser gab concentrisch gruppirte flache Prismen, bei 100° getrocknet (wobei sie sich röthlich färben) $C_2H_4N_2O_2$, $C_6H_2N_2O_6$, die in kaltem Wasser schwer löslich, in siedendem Alkohol löslich sind. Die Mischung der Lösungen von 1 Th. Alloxantin und 2 Th. Harnstoff in siedendem Wasser gab kleine platte drusige Krystalle, im luftverdünnten Raume getrocknet (bei 30° wird die Verbindung roth) 2 $C_2H_4N_2O_2$, $C_8H_5N_2O_{10}$ + HO (nur der Stickstoffgehalt wurde bestimmt); Alloxan gab bei gleichem Verfahren keine Verbindung mit Harnstoff. Eine Lösung von 3 Th. Harnstoff und 1 Th. Phloretinsäure giebt eine in breiten Blättern oder federförmigen Krystallen sich ausscheidende Verbindung 2 $C_2H_4N_2O_2$, 2 $C_{18}H_{10}O_6$ + HO. Eichengerbsäure und Chinovagerbsäure liefsen sich nicht mit Harnstoff verbinden. Bei dem Erkalten einer Lösung von 2,5 bis 3 Th. Harnstoff auf 1 Th. Gallussäure krystallisiren grofse monoklinometrische Prismen (diese bilden sich nur bei überschüssig vorhandenem Harnstoff und lassen sich nur unter Zusatz von Harnstoff umkrystallisiren) von der Zusammensetzung $C_2H_4N_2O_2$, $C_{14}H_6O_{10}$. Mit Catechusäure, Pyrogallussäure und Cetrar-

Harnstoff. säure liefsen sich keine Verbindungen des Harnstoffs erhalten.

Aus einer Abhandlung von Weltzien (1) über die Formeln einiger Amide und Harnstoffe und die Möglichkeit der künstlichen Darstellung des Kreatins und Kreatinins heben wir Folgendes hervor. Der Harnstoff $C_2H_4N_2O_2$ läfst sich als $(C_2H_2NO_2)H_2N$ betrachten, d. i. Ammoniak H_3N, in welchem 1 H durch $C_2H_2NO_2$ (*Uret*) ersetzt ist; das Biuret (2) $C_4H_5N_3O_4$ entsprechend als $(C_2H_2NO_2)_2HN$, das Kreatin $C_8H_9N_3O_4$ als $(C_2H_2NO_2)_2(C_4H_5)N$ und das Kreatinin $C_8H_7N_3O_2$ als $(C_2H_2NO_2)(C_2N)(C_4H_5)N$. Ein Versuch, in dem Biuret 1 H durch C_4H_5 zu ersetzen und es so in Kreatin überzuführen, durch Erhitzen des Biurets mit Jod- und Bromäthyl in zugeschmolzenen Röhren, gelang indessen nicht. Kreatin könnte sich auch neben Aethylamin bilden bei der trockenen Destillation des Aethylharnstoffs, entsprechend der Gleichung: $2\,[(C_2H_2NO_2)(C_4H_5)HN] = (C_2H_2NO_2)_2(C_4H_5)N + C_4H_7N$, analog wie aus dem Harnstoff Biuret neben Ammoniak, nach der Gleichung $2\,[(C_2H_2NO_2)H_2N] = (C_2H_2NO_2)_2HN + H_3N$, sich bilden kann; Weltzien erkannte, dafs allerdings bei dem Erhitzen des Aethylharnstoffs neben Ammoniak etwas Aethylamin entweicht, aber der Rückstand enthielt hauptsächlich eine als cyanurs. Aethyl $3\,C_4H_5O, C_6N_3O_3$ betrachtete Substanz, dessen Bildung der der Cyanursäure neben Ammoniak bei dem Erhitzen des Harnstoffs correspondirend wäre; Weltzien läfst es unentschieden, ob nicht ein Theil des Biurets gleichzeitig die andere Zersetzungsweise, unter Bildung von Kreatin, erlitten habe (3). Er betrachtet es

(1) Ann. Ch. Pharm. C, 191; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] L, 119. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 856. — (3) Wurtz (Ann. ch. phys. [3] L, 120) bestätigte, dafs sich bei der Zersetzung des Aethylharnstoffs durch Erhitzen Aethylamin, doch nur in kleiner Menge, bildet; als das Hauptproduct dieser Zersetzung erkannte er aber nicht den Cyanursäureäther $3\,C_4H_5O, C_6N_3O_3$, sondern eine in Wasser ziemlich lösliche, in

ferner als möglich, dafs das Kreatinin durch Einwirkung von Chlorcyan auf Aethylharnstoff künstlich darstellbar sei, entsprechend der Gleichung: $(C_2H_2NO_2)(C_4H_5)HN + C_2NCl = (C_2H_2NO_2)(C_4H_5)(C_2N)N + HCl$. — Unter Harnstoffen im Allgemeinen versteht Weltzien Ammoniakmolekule, in welchen 1 oder mehrere Aeq. Wasserstoff durch Uret ersetzt sind. Bezüglich seiner Ansichten über andere Verbindungen (Glycocoll, Alanin, Sarkosin u. a.) müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Kreatin.

An den monoklinometrischen Krystallen des Kreatins beobachtete Keferstein (1) die Flächen $\infty P . \infty P \infty . 0 P . - P$ (die Krystalle sind in der Richtung der Orthodiagonale prismatisch ausgebildet); er fand das Verhältnifs der Orthodiagonale zur Klinodiagonale zur Hauptaxe = 0,4185 : 1 : 1,0072, den Winkel der beiden letzteren Axen = 70°41′, die Neigungen $\infty P : \infty P$ im orthodiagonalen Hauptschnitt = 132°10′, $0 P : \infty P$ = 97°43′, $0 P : - P$ = 118°27′. Die Krystalle sind nach $0 P$ vollkommen spaltbar.

Allantoïn.

An den monoklinometrischen Krystallen des Allantoïns, mit den Flächen $\infty P . \infty P \infty . 0 P . + P \infty$, fand Keferstein, in naher Uebereinstimmung mit den von Dauber (2) erhaltenen Resultaten, das Verhältnifs der Orthodiagonale zur Klinodiagonale zur Hauptaxe = 0,6423 : 1 : 0,9103, den Winkel der beiden letzteren Axen = 86°59′, die Neigungen $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 65°30′, $0 P : \infty P$ = 88°33′, $0 P : + P \infty$ = 136°21′.

Glycocoll.

Keferstein hat auch Messungen an Krystallen von Glycocoll mitgetheilt; die Flächen dieser monoklinometrischen

Rhomboëdern krystallisirende und nach der Formel $C_{14}H_{11}N_3O_6$ = $2\ C_4H_3O, HO, C_6N_3O_3$ zusammengesetzte Verbindung, deren Entstehung er nach der Gleichung : $3\ C_6H_2N_2O_2 = C_{14}H_{11}N_3O_6 + 2\ H_3N + C_4H_7N$ erklärt. — (1) In der S. 19 angef. Abhandl. Frühere krystallographische Bestimmungen vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 880. — (2) Jahresber. f. 1849, 511 f.

Krystalle deutet er zum Theil anders, als dies von Schabus (1) geschehen war; er findet ∞ P : ∞ P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 102°53′, — P : — P daselbst (welche Flächen von Schabus als (P ∞) genommen worden waren) = 133°44′, ∞ P 2 : ∞ P 2 daselbst = 133°23′.

Leucin und Tyrosin.

Frerichs und Städeler (2) haben ihre Untersuchungen über die Verbreitung des Leucins und des Tyrosins in dem Thierorganismus (3) fortgesetzt. Sie fanden bestätigt, dafs sich bei gestörter Function der Leber Leucin und Tyrosin in bedeutender Menge in diesem Organe anhäufen können; in gesunden frischen Lebern liefs sich weder Leucin noch Tyrosin nachweisen. Frerichs und Städeler betrachten es als wahrscheinlich, dafs die von Chevallier und Lassaigne (4) als *Xantho-Cystin* bezeichnete Substanz mit dem Tyrosin identisch sei. In dem Milzsaft, von gesunden wie von kranken Milzen, wurde Leucin als ein nie fehlender Bestandtheil aufgefunden, das Tyrosin aber liefs sich nicht immer mit Sicherheit nachweisen (in der Milz des Kalbes und des Schweines wurde es nicht gefunden; mit Bestimmtheit, wenn auch nur in kleiner Menge, in der Ochsenmilz; weniger sicher in menschlicher Milz). Frerichs und Städeler theilen, nach dem was Scherer (5) über das aus der Milz dargestellte *Lienin* angegeben hat, nicht die von Virchow (6) ausgesprochene Ansicht, es möge das Lienin mit dem Leucin identisch sein. Im Pankreas von Menschen und Thieren ist, wie auch Virchow gefunden, stets Leucin enthalten, und auch Tyrosin in nicht unerheblicher Menge; in keinem Organ ist das Leucin so reichlich angehäuft wie hier; Tyrosin war im ausgeprefsten Safte des Pankreas in geringerer Menge enthalten, als im heifs bereiteten Auszug, und es

(1) Jahresber. f. 1854, 676. — (2) Müller's Archiv 1856, 37; im Ausz. Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. XC, 146. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1854, 675; f. 1855, 729. — (4) Jahresber. f. 1851, 605. — (5) Jahresber. f. 1851, 597. — (6) Göschen's deutsche Klinik 1855, Nr. 4.

Leucin und Tyrosin.

scheint hiernach, dafs es in diesem Organ nicht nur in Lösung, sondern auch in fester Form enthalten ist. In den Speicheldrüsen einer apoplektisch gestorbenen Frau so wie in denen eines Ochsen wurde Leucin in reichlicher Menge gefunden, Tyrosin aber nicht. Lymphdrüsen von Menschen und Thieren enthalten Leucin in ansehnlicher Menge, Tyrosin war nicht darin zu finden; dasselbe Resultat ergab sich für die Schilddrüse eines Ochsen und auch für die Thymusdrüsen 9 bis 10 Wochen alter Kälber (die grofsen, nach vorn liegenden Lappen dieser Thymusdrüsen enthielten aber kein Leucin; in der frischen, noch warmen Thymusdrüse wurden auch Ammoniaksalze gefunden). Frerichs und Städeler konnten aus den Thymusdrüsen das von Gorup-Besanez (1) beschriebene *Thymin* nicht darstellen und machen darauf aufmerksam, dafs das Verhalten des so bezeichneten Körpers mit dem des Leucins übereinstimmt; dafs das Thymin mit dem Leucin identisch ist, fand auch Gorup-Besanez selbst (vgl. hierüber und über die Verbreitung des Leucins und Tyrosins im Thierkörper S. 707). In dem Gehirn eines an acuter Leberatrophie gestorbenen Menschen wurde Leucin in kleiner Menge gefunden, in dem Gehirn von Typhusleichen nur unsicher nachgewiesen. Dafs bei einigen Krankheiten im Harn Leucin auftritt, war schon früher (2) gefunden; Frerichs und Städeler fanden nun auch in dem Harn einer an acuter Leberatrophie leidenden Frau Leucin und Tyrosin in reichlicher Menge und aufserdem einen dem Tyrosin sich sehr ähnlich verhaltenden, leichter löslichen krystallisirbaren Körper mit 8,8 pC. Stickstoff, welchen sie für eine dem Tyrosin homologe Substanz halten.

---

(1) Jahresber. f. 1856, 609. — (2) Jahresber. f. 1854, 675.

Thierchemie. Athmen.

G. Harley (1) hat Untersuchungen veröffentlicht, welche er als Beweise dafür betrachtet, dafs bei dem Athmen die Gase nicht lediglich von dem Blut absorbirt werden, sondern Sauerstoff in wahre chemische Verbindung übergeht. Er schliefst dies daraus, dafs, wenn frisches Ochsenblut wiederholt mit Luft geschüttelt und dann während 24 Stunden bei mäfsiger Wärme unter öfterem Schütteln mit Luft in einer Glocke zusammen stehen gelassen wird, diese Luft nun Sauerstoff verloren und Kohlensäure aufgenommen hat, welche letztere aber dem Volum nach weniger ausmacht als das verschwundene Sauerstoffgas (die Luft enthielt z. B. nach beendigtem Versuch 10,42 Volumprocente Sauerstoff, 5,05 Kohlensäure und 84,53 Stickstoff). Defibrinirtes Blut gab ähnliche Resultate. Feuchtes Fibrin entzog der Luft unter denselben Umständen mehr Sauerstoff und bildete mehr Kohlensäure, als Eiweifs; ebenso wirkte der Sauerstoff stärker auf das das Fibrin und die Blutkörperchen enthaltende Blutcoagulum ein, als auf das das Albumin enthaltende Serum. Auch das reine Hämatin nehme bei längerer (mehrmonatlicher) Einwirkung von Luft Sauerstoff auf, welcher theilweise zu Kohlensäurebildung verwendet werde.

Blut.

Nicklès (2) hat mitgetheilt, dafs er in dem Blute von Menschen, Säugethieren und Vögeln Fluor aufgefunden hat. G. Wilson (3) hat daran erinnert, dafs er den Fluorgehalt des Blutes schon früher (4) nachgewiesen.

Cloëtta fand (vergl. S. 708) bei einmaliger Untersuchung des Halsvenenbluts des Ochsen darin weder Harnsäure noch Inosit.

(1) Chem. Gaz. 1856, 196 u. (derselbe Aufsatz) 456; Phil. Mag. [4] XII, 478; J. pr. Chem. LXIX, 301; Arch. ph. nat. XXXIII, 348; Instit. 1857, 48. — (2) Compt. rend. XLIII, 885; J. pharm. [3] XXX, 406; J. pr. Chem. LXIX, 380; Sill. Am. J. [2] XXIII, 101. — (3) Phil. Mag. [4] XIII, 162; Instit. 1857, 195. Vgl. Nicklès' Bemerkungen Instit. 1857, 204. — (4) Jahresber. f. 1850, 278.

Blut.

In dem vorhergehenden Jahresbericht, S. 734 ff., wurden zahlreiche Publicationen besprochen, welche den Zuckergehalt des Blutes vor und nach seinem Durchgang durch die Leber und die Frage, ob in der Leber Zuckerbildung stattfinde, zum Gegenstande hatten. Die Abhandlungen über diese Fragen, welche uns aus dem Jahre 1856 bekannt geworden sind, besprechen wir hier nur kurz, da das Resultat, zu welchem die früheren Discussionen zuletzt geführt hatten, noch als das richtige anerkannt wird. G. C. Lehmann (1) hat in ausführlichen Untersuchungen über die Constitution des Blutes verschiedener Gefäfse und den Zuckergehalt derselben insbesondere dargelegt, dafs in dem Pfortaderblut mit Fleisch gefütterter Thiere kein Zucker enthalten ist, und dafs an der schon früher ausgesprochenen Ansicht festzuhalten ist, aus gewissen, noch nicht näher ermittelten Extractivstoffen und vielleicht dem Fibrin des Pfortaderblutes werde der in dem Leberparenchym gefundene und mit dem Lebervenenblute abströmende Zucker gebildet; bezüglich der zahlreichen analytischen Einzelresultate, welche Lehmann in seiner Abhandlung zusammengestellt hat, müssen wir auf diese verweisen. Hensen (2) fand Bernard's Angabe (3) bestätigt, dafs sich in der Leber ein in Wasser unlöslicher Körper befindet, welcher durch ein Ferment unter Bildung von Zucker zerfällt, und er stellte Versuche an über die Zuckerbildung aus ausgekochter Lebersubstanz durch die im Speichel und Pankreassaft enthaltenen Fermente und aus Stärkmehl durch das in der Leber enthaltene Ferment. Chauveau (4) erkennt gleichfalls die Leber als ein zuckerbildendes Organ an; er

(1) J. pr. Chem. LXVII, 321; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 483. — (2) Aus d. Verhandl. d. phys.-med. Gesellsch. zu Würzburg VII, 219 in Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. XCIII, 15. — (3) Jahresber. f. 1855, 736. — (4) Compt. rend. XLII, 1008; Instit. 1856, 200; aus Bull. de l'Acad. de méd. XXI, 1110 in Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. XCIII, 41.

Blut. fand übrigens Zucker auch in dem Pfortaderblut, selbst bei längerem Fasten der Thiere.

Chauveau kommt noch zu dem Schlusse, die Zerstörung des Zuckers im Blute gehe nicht in den Lungen vor sich, da das Blut des linken Herzens ebenso zuckerhaltig als das des rechten sei; der Zucker werde in den Capillargefäfsen des Körpers zerstört, da das Arterienblut etwas zuckerreicher als das der Venen sei (1). — Poggiale (2) bestreitet, dafs für die Zerstörung des Zuckers im Blut die Gegenwart kohlens. Alkalien nothwendig sei und der Uebergang von Zucker in den Harn bei Diabetes auf dem Mangel an Alkalien im Blute beruhe. Er stützt seinen Widerspruch darauf, dafs bei der Fütterung von Hunden mit Fleisch oder mit stärkmehlhaltigen Nahrungsmitteln unter Zusatz von zweifach-kohlens. Natron keine Verminderung des Zuckergehalts des Blutes eintrat, und dafs Zucker, welcher injicirt wurde, sich im Harn wiederfand, mochte er in reinem Wasser gelöst oder zugleich mit dem doppelten Gewicht zweifach-kohlens. Natrons in Wasser gelöst zur Injection angewendet worden sein.

Verdauung. Bezüglich der Untersuchungen von Boudault (3) über das Pepsin, von G. Colin (4) über die Verdauung und Absorption der Fette ohne Einwirkung des Pankreassaftes, von Koopmans (5) über die Verdauung des Pflanzeneiweifs, von F. Hoppe (6) über den Einflufs des Rohrzuckers auf die Verdauung und Ernährung verweisen wir auf die Abhandlungen.

Drüsensäfte. Gorup-Besanez (7) hat Untersuchungen über die

(1) Vgl. Jahresber. f. 1855, 787. — (2) J. pharm. [3] XXIX, 179; Compt. rend. XLII, 198; Chem. Centr. 1856, 190. — (3) J. pharm. [3] XXX, 161. — (4) Compt. rend. XLIII, 55; Chem. Centr. 1856, 654; Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. XCII, 19. — (5) Aus Nederl. Lancet 1855, Nr. 7 in Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. XCII, 21. — (6) Aus Virchow's Archiv X, 144 in Chem. Centr. 1857, 33. — (7) Ann. Ch. Pharm. XCVIII, 1; im Ausz. J. pr. Chem. LXVIII, 165; Chem. Centr. 1856, 385. Vgl. die Untersuchungen von Frerichs u. Städeler S. 702 f.

chemischen Bestandtheile einiger Drüsensäfte ausgeführt, Drüsensäfte. namentlich die der Thymus, Schilddrüse, Milz und Bauchspeicheldrüse des Kalbes und Rindes, und einige sich daran anschliefsende vergleichende Beobachtungen über Leber, Lunge und Nieren derselben Thiere mitgetheilt. Die hauptsächlichsten Resultate sind folgende. Die s. g. Blutgefäfsdrüsen, Thymus, Thyreoïdea und Milz, sowie Leber und Bauchspeicheldrüse enthalten mehr oder minder erhebliche Mengen von Leucin (bei weitem am reichlichsten ist dieses in der Bauchspeicheldrüse enthalten); das früher (1) als Bestandtheil der Thymusdrüse beschriebene *Thymin* ist identisch mit dem Leucin. Das Tyrosin ist kein constanter Begleiter des Leucins im Organismus (es wurde nur einmal in der Bauchspeicheldrüse aufgefunden). In der Milz ist neben dem Leucin wahrscheinlich ein diesem homologer Körper und ein anderer enthalten, dessen Stickstoffgehalt (9,1 pC.) sehr nahe mit dem des Körpers übereinstimmt, welchen Frerichs und Städeler (S. 703) in Harn fanden und als dem Tyrosin homolog betrachten. In der Bauchspeicheldrüse des Ochsen findet sich ein dem Leucin homologer und ihm sehr ähnlicher, doch in kochendem Weingeist schwerer löslicher Körper von der Formel $C_{10}H_{11}NO_4$ in ziemlich erheblicher Menge; ob derselbe ein constanter Bestandtheil dieser Drüse ist, liefs sich noch nicht ermitteln. Hypoxanthin (2) wurde aufser in der Milz auch in Thymus und Thyreoïdea nachgewiesen, Harnsäure dagegen mit Ausnahme der Milz in allen übrigen untersuchten Drüsen vergeblich gesucht. In allen untersuchten Drüsen waren flüchtige Säuren $C_nH_nO_4$ enthalten, in der Thymusdrüse vorzugsweise Ameisensäure und Essigsäure (letztere in überwiegender Menge). In der Thymusdrüse des Kalbes und der Milzdrüse und Schilddrüse des Ochsen wurde Bernsteinsäure nachgewiesen, dagegen in Leber, Pankreas, Nieren und Lunge diese Säure vergeblich gesucht. Alle

(1) Jahresber. f. 1853, 609. — (2) Jahresber. f. 1850, 571 f.

untersuchten Drüsen enthalten Milchsäure in geringer Menge. Die anorganischen Bestandtheile der Thymusdrüse des Kalbes bestehen ihrer bei weitem gröfsten Menge nach aus phosphors. Alkalien und Chloralkalimetallen; die Menge des Kali's beträgt etwa das Dreifache von der des Natrons, jene der Phosphorsäure etwa das Doppelte von der des Chlors; die Menge der Magnesia überwiegt die des Kalks; Schwefelsäure ist in der Thymusdrüse nur spurenweise enthalten; diese Verhältnisse stimmen mit denen der Fleischasche nahe überein. Kreatin, Kreatinin, Inosit, Zucker, Harnstoff, Glycocoll und Inosinsäure konnten in den untersuchten Drüsen nicht nachgewiesen werden.

Leber. Milz. Nieren.

Cloëtta (1) hat seine Untersuchungen über das Vorkommen von Inosit, Harnsäure u. a. fortgesetzt. Die Untersuchungsweise und die bezüglich des Lungengewebes erhaltenen Resultate wurden schon im vorhergehenden Jahresbericht, S. 747 ff., besprochen; die neuen Angaben beziehen sich auf Leber, Milz, Nieren, Harn, Blut (vgl. S. 704 u. 711). In dem Lebergewebe des Ochsen fand Cloëtta sowohl Inosit als Harnsäure, letztere in gröfserer Menge als ersteren (2). In der Ochsenmilz wurden Inosit, Harnsäure und Hypoxanthin gefunden. In den Nieren des Menschen und des Ochsen fand sich Inosit in reichlicher

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIX, 289; im Ausz. J. pr. Chem. LXX, 112; Cimento IV, 407. — (2) Städeler bemerkt hierzu, dafs nach Meyer's Untersuchung in der Leber einer Typhus-Leiche ein dem Xanthin und dem Hypoxanthin ähnlicher Körper neben Harnsäure, Leucin, Tyrosin und einem eigenthümlichen, in Kugeln anschiefsenden, nicht in Weingeist, reichlich in heifsem Wasser löslichen Körper gefunden wurde. Scherer (aus Virchow's Archiv X, 228 in Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. XCIII, 16) fand in der Leber einer Typhus-Leiche Cystin; constant in allen Menschenlebern fand er Hypoxanthin in wechselnder Menge, neben Harnsäure, Leucin und Tyrosin. Schwarzenbach (aus d. Verhandl. d. phys.-med. Gesellsch. zu Würzburg VII, 19 in Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. XCIII, 16) fand in 2100 Th. eines marastisch gestorbenen, nur diätetisch behandelten Mannes 0,004 Th. Kupfer und 0,017 Blei.

Menge (aus 13 Pfund Ochsennieren wurden 5 bis 6 Grm. Inosit erhalten); aufserdem in den Ochsennieren eine dem Xanthin und dem Hypoxanthin ähnliche Substanz, manchmal Cystin, manchmal Taurin, keine Harnsäure.

Gehirn.

Schlofsberger (1) fand bei der Untersuchung des Gehirns eines an acuter Gehirnerweichung gestorbenen 1¼jährigen Kindes, im Mittel mehrerer Bestimmungen :

	Graue Subst.	Balken	Sehhügel	Streifenhügel
Wasser	85,2	88,2	84,6	85,8
Aetherextract	2,6	7,4	5,7	4,6

Hiernach ist trotz der Erweichung des Gehirns dasselbe wasserärmer, als normal.

Speichel.

Longet (2) hält es noch für nöthig zu beweisen, dafs der Speichel Schwefelcyankalium nicht als zufälligen, sondern als normalen Bestandtheil enthält; seiner Mittheilung ist nur noch zu entnehmen, dafs das Schwefelcyankalium nicht nur in dem gemischten Speichel des Mundes, sondern auch in dem Inhalt der einzelnen Speicheldrüsen enthalten ist.

Milch.

In der Milch derselben Kühe fand Trommer, wie Rohde (3) mittheilt, durchschnittlich *a* bei dreimaligem Melken im Lauf des Tages, *b* bei zweimaligem Melken :

a	87,6 Wasser;	4,1 Butter;	4,5 Käsestoff;	3,8 Milchzucker u. Salze;
b	87,9 „	3,5 „	4,4 „	4,2 „ „ „

Bezüglich Untersuchungen von Crusius (4) über einige Veränderungen der Kuhmilch in deren Zusammensetzung und Nahrungswerth während der ersten Melkzeit müssen wir uns begnügen, auf die Abhandlung zu verweisen.

(1) J. pr. Chem. LXVIII, 58; Chem. Centr. 1856, 496. — (2) Compt. rend. XLII, 480; Instit. 1856, 107; Chem. Centr. 1856, 268. — (3) Aus d. Eldena'er Archiv 1856 in Dingl. pol. J. CXLII, 75; Chem. Centr. 1856, 890. — (4) J. pr. Chem. LXVIII, 1.

Milch.

Wicke (1) fand in der Milch einer trächtigen Ziege 0,48 pC. Salze, 4,4 pC. Milchzucker, und im Mittel der Analysen der Milch von 6 bis 8 auf einander folgenden Tagen in der Morgenmilch 4,6 pC. Butter und 84,9 Wasser, in der Mittagmilch 4,95 pC. Butter und 85,0 Wasser, und in der Abendmilch 5,2 pC. Butter und 84,4 Wasser.

In der Milch *a* eines Landschweins, *b* eines Essex-Schweins (in beiden Fällen an dem Tage, wo nach 5 wöchentlichem Säugen die Jungen weggenommen wurden) fand Scheven (2) :

a	85,49 Wasser;	1,93 Butter;	3,03 Zucker;	8,45 Caseïn;	1,09 Salze;
b	88,17 „	1,03 „	2,26 „	7,36 „	1,18 „

und für 100 Th. der Salze von *b* :

$NaCl$	KCl	KO, SO_3	KO	$2 Fe_2O_3, 3 PO_5$	$3 CaO, PO_5$	$3 MgO, PO_5$
12,7	3,4	2,8	2,6	1,6	73,6	3,9

Galle.

Wie Delffs (3) mittheilt, nimmt man für die Darstellung der Cholsäure am besten 1 Th. krystallisirtes essigs. Bleioxyd auf 5 Th. trockene gereinigte Galle, um die in der letzteren enthaltene Cholsäure möglichst vollständig zu fällen und dabei gleichzeitig zu verhindern, dafs das gefällte chols. Bleioxyd eine pflasterartige Beschaffenheit annimmt; das so gewonnene chols. Bleioxyd lasse sich sehr leicht abfiltriren, auswaschen und mittelst Schwefelwasserstoff zersetzen.

In einer Abhandlung über die Umwandlung der Gallensäuren in Farbstoff geben Frerichs und Städeler (4) an, dafs das chols. Natron mit concentrirter Schwefelsäure übergossen zu einer farblosen harzähnlichen Masse zusammenklebt, die sich in der Kälte allmälig mit safrangelber, beim Erwärmen mit lebhaft feuerrother bis bräunlichrother

(1) Ann. Ch. Pharm. XCVIII, 124; Henneberg's Journ. f. Landwirthsch. 1856, 121; Chem. Centr. 1856, 211 u. (derselbe Aufsatz) 397; J. pr. Chem. LXVIII, 188. — (2) J. pr. Chem. LXVIII, 224; Chem. Centr. 1856, 649. — (3) N. Jahrb. Pharm. VI, 65; Chem. Centr. 1856, 838. — (4) Müller's Archiv 1856, 55.

Galle.

Farbe auflöst; aus der Lösung fälle Wasser farblose, grünliche oder bräunliche Flocken, je nach der Temperatur bei welcher die Lösung erfolgte. Weder die zuerst entstehende harzähnliche Masse noch die durch Wasser fällbaren Flocken seien Cholsäure oder Cholonsäure (1); mäfsig verdünnte Schwefelsäure scheine aber die Cholsäure auf gleiche Weise zu zersetzen wie concentrirte Salzsäure. Die durch concentrirte Schwefelsäure veränderte Cholsäure nehme an der Luft rasch Sauerstoff auf, unter Bildung einer rothen, dann sich blau und nach einigen Tagen braun färbenden Substanz. Bezüglich der weiteren Versuche über die Darstellung von Farbstoffen aus gereinigter Galle durch Einwirkung von Schwefelsäure verweisen wir auf die Abhandlung.

Gobley (2) folgert aus Versuchen, welche er über die in der Galle enthaltenen fetten Substanzen angestellt hat, dafs diese aus Oleïn, Margarin, Cholesterin und namentlich Lecithin (3) bestehen; Oelsäure und Margarinsäure seien als solche nicht in der Galle enthalten, sondern entstehen aus dem Lecithin unter dem Einflufs chemischer Agentien oder der Fäulnifs.

Harn.

In dem normalen Menschen- oder Kuhharn konnte Cloëtta (vgl. S. 708) Inosit, Cystin oder Taurin nicht auffinden; in dem Harne eines an Morbus Brightii Leidenden liefs sich aber Inosit nachweisen.

Von einer Untersuchung Neubauer's (4) über die phosphors. Erden des Harns können wir hier nur die Endresultate hervorheben. Die von erwachsenen 20- bis 25jährigen Menschen im normalen Zustande bei gemischter Nahrung durchschnittlich (im Mittel von 52 Beobachtungen) in 24 Stunden im Harn ausgeschiedene Menge phosphors. Erden betrug 0,944 bis 1,012 Grm.; darin waren durch-

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 906 f. — (2) J. pharm. [3] XXX, 241. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1851, 589. 598 f. — (4) J. pr. Chem. LXVII, 65 u. 491; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 258.

Harn. schnittlich nahezu 3 Aeq. 2 MgO, PO_5 auf 1 Aeq. 3 CaO, PO_5 (in 100 Th. der phosphors. Erden 67 Th. phosphors. Magnesia und 33 Th. phosphors. Kalk) enthalten. Eingenommene Kalksalze gehen nicht oder nur in sehr geringer Menge in den Harn über, und die Gesammtmenge der normal ausgeschiedenen phosphors. Erden erleidet dadurch keine erhebliche Vermehrung. In Krankheiten scheint die absolute Menge der phosphors. Erden, sowie das Verhältnifs zwischen dem phosphors. Kalk und der phosphors. Magnesia sehr von der normalen Ausscheidung abzuweichen.

Der diabetische Harn geht sehr leicht in saure Gährung über; die hierbei sich bildende flüchtige Säure war von Fonberg (1) als Buttersäure angegeben worden. Neubauer (2) fand Fonberg's Angaben bezüglich des Verlaufs der Gährung bestätigt, auch dafs dabei kein Alkohol gebildet wird und zugleich mit dem Zucker sich auch der Harnstoff des diabetischen Harns zersetzt, aber als einzige durch die Gährung gebildete flüchtige Säure fand er Essigsäure. — Die von Städeler (3) in dem Kuhharn entdeckten flüchtigen Säuren konnte Neubauer, als er 20 Pfund frischen Kuhharn nach Städeler's Angaben bearbeitete, nicht nachweisen; als das Verfahren etwas abgeändert wurde, liefs sich Phenol erkennen.

Eckhard (4) hat vorläufige Mittheilungen gemacht über einen Körper, welcher sich aus dem Harn nur mit Fleisch gefütterter Hunde auf Zusatz von Salzsäure (von 3 bis 4 Vol. Salzsäure von 1,11 spec. Gew. auf 100 Vol. Harn) allmälig als ein anscheinend amorpher, unter dem Mikroscop kugelförmig vereinigte Nadeln zeigender Niederschlag ausscheidet; sein Verhalten zeigt viele Aehnlich-

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 931. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCVII, 129; im Ausz. J. pr. Chem. LXVIII, 191; Chem. Centr. 1856, 288. — (3) Jahresber. f. 1850, 578. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCVII, 358; J. pr. Chem. LXVIII, 124; Chem. Centr. 1856, 303.

keit mit dem der von Liebig (1) im Hundeharn aufgefundenen Kynurensäure.

Harn.

Dem bisher Bekannten widersprechend sind Roussin's (2) Angaben, dafs der Harn müssig stehender Pferde wenig oder gar keine Hippursäure aber viel Harnstoff enthalte, während diese Säure sich in grofser Menge neben wenig Harnstoff in dem Harn stark arbeitender Pferde finde und wohl unter dem Einflufs des Athmungsprocesses und der Muskelanstrengung aus dem Harnstoffe gebildet werde.

Flüssigkeit einer Lebercyste.

Boedeker (3) fand in der aus einer Lebercyste durch Punktion entleerten Flüssigkeit Bernsteinsäure (4); die Flüssigkeit enthielt 98,40 pC. Wasser, 0,52 Chlornatrium, 1,08 bernsteins. Natron mit bernsteins. Kalk, wenig chols. Natron und sehr wenig schwefels. Kali. — In einem durch Thoracocentese entleerten Transsudat der linken Brust (einer fast farblosen, neutralen Flüssigkeit von 1,20 spec. Gew., die bald zu einer durchsichtigen Gallerte gerann) wurden nach Boedeker 93,81 pC. Wasser, 0,05 Muskelfaserstoff mit sehr wenig Blutfibrin, 5,11 Albumin, 0,88 Salze (meist Chlorkalium), 0,15 Extractivstoffe (eine als *Chondroïtsäure* bezeichnete, auch bei dem Kochen permanenter Knorpeln mit verdünnten Säuren sich bildende Säure, Urohämatin u. a.) gefunden. — In Eiter aus den verschiedensten Abscessen fand Boedeker constant Leucin, namentlich viel in Eiter, welcher von Phosphornekrose des Oberkiefers herrührte.

Transsudat der Brust.

Eiter.

Wollschweifs.

In dem Schweifse der Hammel- und der Alpacawolle hat Chevreul (5) erhebliche Mengen oxals. Kalks gefunden (er macht aufmerksam darauf, dafs der Schweifs der Alpaca-Ziegen sauer, der der Hämmel entschieden alkalisch

(1) Jahresber. f. 1853, 606. — (2) Compt. rend. XLII, 583; Instit. 1856, 144; J. pharm. [3] XXIX, 263; J. pr. Chem. LXIX, 63; Cimento III, 185. — (3) Aus Henle u. Pfeuffer's Zeitschr. in Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. XC, 150. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1849, 558. — (5) Compt. rend. XLIII, 130; J. pr. Chem. LXX, 256.

reagirt). Im Wollschweifse fand er auch kiesels. Alkali, Valeriansäure und eine ähnliche, vielleicht neue Säure, Chlorkalium, die Kalisalze zweier besonderen, noch nicht rein erhaltenen Säuren, und wenigstens fünf fette Substanzen, welche alle von den im Hammeltalg enthaltenen Fettarten verschieden sind und deren eine krystallisirbar ist.

Eischale.

In der Eischale vom Straufs fand Wicke (1) 97,41 pC. kohlens. Kalk und 3,28 organische Substanz.

Conchylien.

Schlofsberger (2) fand bei Untersuchungen über Muschelschalen und speciell der Austerschalen die letzteren aus drei mechanisch trennbaren Bestandtheilen bestehend : *a* einer inneren glänzenden weifsen Schichte; *b* einer braunen harten, aus dachziegelartig übereinandergelegten schuppenförmigen Blättern gebildeten Schichte; und *c* einer kreideweifsen glanzlosen zerreiblichen Masse, welche stellenweise zwischen die Schalenlamellen eingelagert ist. Er fand in den drei Bestandtheilen, nach dem Trocknen bei 120° :

a	94,7	CaO, CO_2;	2,2 organ. Subst.;	3,1 andere Salze u. Verlust.
	98,2	„ „	0,8 „ „	0,8 „ „ „ „
b	89,1	„ „	6,3 „ „	4,6 „ „ „ „
c	88,6	„ „	4,7 „ „	6,7 „ „ „ „

Stets fanden sich auch geringe Mengen Phosphorsäure und Alkalien, und Spuren von Kieselerde und Schwefelsäure und manchmal von Eisenoxyd; Fluor und Jod fehlten. — Die bei der Einwirkung verdünnter Salzsäure auf Austernschalen ungelöst bleibende organische Substanz besteht aus braunen Häuten nebst einer sehr geringen Menge weifsgrauer Flocken; erstere lösen sich in heifsem Wasser auch unter erhöhtem Drucke nicht, sind in concentrirten

(1) Ann. Ch. Pharm. XCVII, 350. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCVIII, 99; N. Jahrb. Pharm. V, 297; im Ausz. J. pr. Chem. LXVIII, 162; Chem. Centr. 1856, 487; Württemberger naturwissensch. Jahreshefte XIII, 29.

Conchylien.

heifsen Mineralsäuren allmälig löslich, in siedender 50procentiger Kalilauge nur theilweise löslich, und das Unlösliche ergab eine ähnliche Zusammensetzung (50,7 pC. Kohlenstoff, 6,5 Wasserstoff, 16,7 Stickstoff), wie Fremy's Conchiolin (1). Nach dem hohen Stickstoffgehalt betrachtet Schlofsberger den in Kali unlöslichen Antheil der in den Austernschalen enthaltenen organischen Substanz als verschieden vom Chitin, in welchem C. Schmidt 6,5 pC. Stickstoff gefunden. — Auch der Hauptbestandtheil des Byssus der Acephalen, welchen Leuckart (2) wegen seiner Unlöslichkeit in Kali als Chitin betrachtete, ist nach Schlofsberger's Untersuchung des Byssus von *Pinna nobilis* von dem Chitin verschieden; in dem mechanisch gereinigten, mit Wasser, Alkohol und verdünnter Säure ausgekochten Byssus fand er 13,5 bis 13,9 pC. Stickstoff, in dem mit starker Kalilauge wiederholt ausgekochten 12,2 bis 12,6 pC. Schlofsberger geht ausführlicher darauf ein, welche Unsicherheit in den Angaben über das Vorkommen des Chitins und in der Kenntnifs der Zusammensetzung des letzteren noch herrscht, namentlich da, wie früher (3) hervorgehoben, Fremy als Chitin eine stickstofffreie, mit der Cellulose isomere Substanz bezeichnete. Schlofsberger fand, in Uebereinstimmung mit dem von Schmidt für das Chitin angegebenen Stickstoffgehalt, in dem aus dem Panzer eines Palinurus durch Reinigen mit Wasser, verdünnter Säure, Alkohol und kochender Kalilauge dargestellten schneeweifsen Chitin 6,4 pC. Stickstoff (bei sehr langer Aufbewahrung dieses Chitins unter Wasser löste es sich theilweise, theilweise wurde es zu einer schleimigen Masse).

(1) Jahresber. f. 1854, 710. — (2) Jahresber. f. 1851, 596. — (3) Jahresber. f. 1858, 709 f. Die früheren Untersuchungen über Chitin sind im Jahresber. f. 1851, 595 f. citirt.

Conchylien.

Concremente aus dem Bojanus'schen Organe von *Pinna nobilis* enthielten nach Schlofsberger's (1) Untersuchung weder Harnsäure noch Oxalsäure, 64 pC. unorganische Substanz (hauptsächlich phosphors. Kalk und phosphors. Magnesia, viel Eisenoxyd und 1,9 pC. kohlens. Kalk), eine in Wasser, Alkohol und Aether fast oder ganz unlösliche stickstoffhaltige Substanz, einen dem s. g. *Pigmentum nigrum* des Menschen und der höheren Thiere in manchen Beziehungen analogen Farbstoff.

Secrete von Raupen;

Ueber den Kalkgehalt der Seide hat Guinon (2) Mittheilungen gemacht. Schlofsberger (3) fand Krystalle aus den Malpighi'schen Gefäfsen der Eichenspinnerraupe aus oxals. Kalk bestehend.

von Käferlarven und Käfern.

Wicke (4) bemerkt zu den Angaben von Enz (5) über *Chrysomela aenea*, dafs der Gerbstoff der Erlenblätter, auf welchen die Larven leben, allerdings in den Excrementen derselben nachgewiesen werden könne.

Pelouze (6) theilt mit, dafs die saure Flüssigkeit, welche die Laufkäfer, namentlich *Carabus niger* und *Carabus auratus*, durch den After ausspritzen, wenn sie gereizt werden, aus Buttersäure besteht (7).

(1) Ann. Ch. Pharm. XCVIII, 356; N. Jahrb. Pharm. VI, 80; J. pr. Chem. LXIX, 193; Chem. Centr. 1856, 701. — (2) Compt. rend. XLII, 239; J. pr. Chem. LXIX, 124; Chem. Centr. 1856, 238. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCVIII, 354; N. Jahrb. Pharm. VI, 78; J. pr. Chem. LXIX, 192; Chem. Centr. 1856, 720. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCVII, 348. — (5) Jahresber. f. 1855, 754. — (6) Compt. rend. XLIII, 123; Instit. 1856, 269; J. pr. Chem. LXX, 315. — (7) Pelouze hebt hervor, dafs die Laufkäfer animalische Nahrung geniefsen und dafs die Buttersäure sich überhaupt vorzugsweise unter Mitwirkung stickstoffhaltiger thierischer Stoffe bildet. In letzterer Beziehung erinnert er an die Bildung von Buttersäure aus Zucker, Gummi, Stärkmehl u. a. bei Einwirkung von faulendem Caseïn, und er giebt noch an, dafs auch bei der Einwirkung des mit Wasser gewaschenen Darmkanals von Menschen oder Hunden auf Zuckerlösung oder Stärkmehlkleister sich Buttersäure bildet.

Farbstoff von Infusorien.

Salm-Horstmar (1) untersuchte den grünen Farbstoff, welchen eine Infusorienart, *Euglena viridis*, an Alkohol abgiebt, und er bespricht die Verschiedenheiten desselben von dem grünen Stoff der Algen und von dem Chlorophyll der Phanerogamen und der grünen Laubmoose.

(1) Pogg. Ann. XCVII, 331; Chem. Centr. 1856, 155; Phil. Mag. [4] XI, 326.

Analytische Chemie.

Volumetrische Analyse.

F. Mohr (1) schlägt vor, das von ihm angegebene Verfahren, das Chlor mit Silber unter Zuziehung von chroms. Kali zu bestimmen (vgl. S. 732), auf die volumetrische Bestimmung von solchen Körpern anzuwenden, welche sich leicht und ohne Verlust in eine äquivalente Chlorverbindung verwandeln lassen. Es sind diefs: *1) Ammoniak;* man verdampft die schwach mit Salzsäure übersättigte Lösung zur Trockene, versetzt mit chroms. Kali und bestimmt das Chlor mit Silber. *2) Stickstoff;* man verwandelt den Stickstoff durch Glühen mit Natronkalk in Ammoniak, fängt dieses in Salzsäure auf und verfährt wie eben angegeben. *3) Kohlensäure;* man läfst sie durch eine Mischung von Chlorbaryum und Ammoniak absorbiren, kocht das Gemenge, löst den gut ausgewaschenen kohlens. Baryt in verdünnter Salzsäure und verdampft die Lösung zur Trockene. Man löst nun in destillirtem Wasser auf, fällt mit reinem kohlens. Natron, zuletzt mit etwas chroms. Kali, bis die klare Flüssigkeit gelb erscheint. Nach vollständigem Auswaschen wird im Filtrat das Chlor mittelst Silber bestimmt. *4) Koh-*

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIX, 197; Dingl. pol. J. CXLI, 384; im Ausz. J. pr. Chem. LXIX, 382; Chem. Centr. 1856, 783.

Volumetrische Analyse.

lensaure Alkalien durch Uebersättigen mit Salzsäure, Eintrocknen und Bestimmen des Chlors. *5) Chlornatrium* und *kohlens. Natron in Mineralwassern.* Man bestimmt das Chlor in dem Wasser direct mit chroms. Kali und Silber, übersättigt eine gleich grofse Menge Mineralwasser, nachdem man durch Kochen die Erden gefällt und filtrirt hat, mit Salzsäure, verdampft zur Trockene, löst auf und bestimmt das Chlor. *6) Kohlensaure alkalische Erden* werden in neutrale Chlorverbindungen verwandelt, mit kohlens. Natron gefällt, ausgewaschen und im Filtrat das Chlor ermittelt. *7) Kohlensaures Ammoniak;* man bestimmt das Ammoniak wie in *1*, die Kohlensäure wie in *3*. *8)* Freie und gebundene *Kohlensäure in Mineralwassern* : *a* : Man kocht das Mineralwasser, filtrirt und fällt mit Chlorbaryum; der kohlens. Baryt giebt als Chlorbaryum und nachher als Chlornatrium die an Natron gebundene Kohlensäure. Oder einfacher, man dampft das gekochte Mineralwasser zur Trockene ab und bestimmt den Chlorgehalt, nachdem man in einer gleich grofsen Menge den bereits vorhandenen direct bestimmt hat. *b* : Man fällt ein gleiches Vol. Mineralwasser mit Chlorbaryum und Ammoniak; der kohlens. Baryt giebt die ganze Kohlensäure. *9) Pflanzensaure Salze* werden geglüht, die Kohle mit Salzsäure ausgezogen, das Filtrat eingedampft; aus dem Chlor berechnet man die Base. *10) Chlorsaures* und *überchlorsaures Kali* verwandelt man durch Glühen oder blofses Erhitzen mit reinem Pyrolusit, neutrale *salpeters. Salze* durch Verdampfen mit Salzsäure in Chlormetalle. Schon vorhandene Chlormetalle werden vorher bestimmt.

Violette (1) macht den etwas verspäteten Vorschlag, die Säuren des Handels mit einer Alkalilösung von bestimmtem Gehalt (eine Lösung von Kalk in Zuckerwasser) zu titriren.

(1) Compt. rend. XLIII, 1010; Dingl pol. J. CXLIII, 200.

E. Humbert (1) ersetzt die nicht leicht in bestimmter Concentration zu erhaltende Schwefelsäure, in ihrer Anwendung zu volumetrischen Bestimmungen, durch saures schwefels. Kali, $KO, SO_3 + HO, SO_3$, welches unter 200° getrocknet von constanter Zusammensetzung sei. 277,958 Grm. dieses Salzes in Wasser zu einem Liter gelöst ersetzen 100 Grm. Schwefelsäurehydrat.

Scheidung von Metallen durch Schwefelwasserstoff.

M. Martin (2) hat den Einflufs näher untersucht, welchen die Salzsäure auf die Fällbarkeit einiger Metalle durch Schwefelwasserstoff ausübt. Er fand, dafs aufser Blei und Antimon auch Silber, Kupfer, Wismuth, Zinn, Quecksilber und Cadmium bei Gegenwart einer gewissen Menge concentrirter Salzsäure nicht gefällt werden, während die Fällung bei hinreichendem Verdünnen mit Wasser vollständig ist. Arsen, Gold und Platin werden auch bei Gegenwart einer sehr grofsen Menge concentrirter Salzsäure gefällt. Die Menge der Salzsäure, welche erforderlich ist, um eins der obigen Metalle bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff in Auflösung zu erhalten, ist bei den verschiedenen Metallen eine verschiedene; die geringste Menge um gelöst zu bleiben braucht Blei, hierauf folgen etwa der Reihe nach Cadmium, Antimon, Zinn, Quecksilber, Wismuth, Kupfer und Silber; letzteres bedarf noch etwas mehr, als nöthig ist, um seine Chlorverbindung in Lösung zu bringen. Ist nicht genug Salzsäure vorhanden, um die Menge des gesammten Chlormetalls bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff in Auflösung zu erhalten, so wird durch letzteren ein Theil des Metalls gefällt, der andere bleibt in der Salzsäure gelöst. Martin benutzte dieses Verhalten, um für Blei und Kupfer die Menge von Salzsäure zu bestimmen, welche nöthig ist, um dieselben in Lösung zu erhalten.

(1) J. pharm. [3] XXX, 90; Dingl. pol. J. CXLII, 48. — (2) J. pr. Chem. LXVII, 371; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 501.

Bei Anwendung einer 2,5 procentigen Salzsäure blieben in zwei Versuchen 2,976 und 2,857 pC. des Gehalts an Chlorblei noch in Lösung; eine 26,2procentige Salzsäure behielt dagegen 12,639 pC. und eine 19procentige Salzsäure behielt nur 3,345 pC. des Gehalts an Chlorkupfer in Lösung, obgleich die relative Menge an wasserfreier Salzsäure und Metall in den beiden letzteren Versuchen gleich war. — Martin hat ferner gefunden, dafs höhere Oxyde oder Chloride dieser Metalle durch die reducirende Wirkung des Schwefelwasserstoffs hierbei in niedrigere Oxyde oder in Chlorüre verwandelt werden. Eine stark mit Salzsäure angesäuerte Auflösung von Kupferchlorid verliert beim Einleiten von Schwefelwasserstoff unter reichlicher Schwefelabscheidung ihre grüne Farbe und die farblose Lösung enthält dann Kupferchlorür. In gleicher Weise werden unter Schwefelabscheidung reducirt Wismuthchlorid zu Wismuthchlorür, Quecksilberchlorid zu gleichzeitig niederfallendem Quecksilberchlorür und Antimonchlorid zu Antimonchlorür. — Man vergleiche hiermit die Angaben von Rivot u. Bouquet (1) und von Spirgatis (2).

Kohlensäure.

H. Buignet (3) empfiehlt zur Bestimmung der freien Kohlensäure in Mineralwassern, etwa 20 CC. derselben in den leeren Raum des Barometers zu bringen, das entwickelte Gas zu messen und den noch absorbirten Antheil nach den von Bunsen (4) hierfür ermittelten Daten zu berechnen. Durch directe Versuche überzeugte sich Buignet, dafs eine Auflösung von zweifach-kohlens. Natron oder eine Mischung von schwefels. Magnesia und zweifach-kohlens. Natron, oder solche Wasser, welche (wie das von Saint-Alyre) nur zweifach-kohlens. Kalk enthalten, unter diesen Umständen keine gasförmige Kohlensäure ausgeben. Der Gehalt der Wasser an Sauerstoff- und Stickstoffgas ist nach

(1) Jahresber. f. 1851, 686. — (2) Jahresber. f. 1852, 788. — (3) J. pharm. [3] XXX, 321. — (4) Jahresber. f. 1855, 278 u. 756.

Buignet so gering, dafs er bei der Messung vernachlässigt werden kann.

Borsäure. A. Stromeyer (1) hat gefunden, dafs die Borsäure, wenn sie nur an Alkalien, am besten an Kali allein gebunden ist, durch Verwandeln in Borfluorkalium, KFl, $BoFl_3$, genau bestimmt werden könne. Man bindet die Borsäure in geeigneter Weise an eine hinreichende Menge Kali, setzt dann reine Flufssäure im Ueberschufs (so dafs die entweichenden Dämpfe Lackmus röthen) zu und verdampft in Gefäfsen von Platin oder Silber zur Trockene. Der in der Kälte entstandene gallertartige Niederschlag von Borfluorkalium löst sich beim Erhitzen auf und scheidet sich beim Abdampfen in kleinen harten durchsichtigen Krystallen wieder ab. Die trockene Salzmasse wird bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Auflösung von essigs. Kali von 20 pC. angerührt und nach einigen Stunden auf einem gewogenen Filtrum abfiltrirt, und der Niederschlag zuerst mit der Lösung von essigs. Kali (so lange das Filtrat noch durch Chlorcalcium gefällt wird), dann mit Weingeist von 84 Tralles ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Eine Auflösung von essigs. Kali von 20 pC. löst Chlorkalium, phosphors. und obwohl schwieriger auch schwefels. Kali; auch Natronsalze lösen sich darin, wiewohl Fluornatrium nur schwer. Andere Basen müssen durch Kochen oder Schmelzen der bors. Verbindung mit kohlens. Kali vorher abgeschieden werden. Von der in Wasser nicht ganz unlöslichen Magnesia geht etwas in die alkalische Flüssigkeit über; beim Neutralisiren mit Flufssäure scheidet sie sich als unlösliches Fluormagnesium ab, das man entweder abfiltriren kann, ehe man mehr Flufssäure zusetzt, oder man bestimmt dessen Menge nachher, durch Auswaschen des Filters mit kochendem Wasser, wodurch das Borfluorkalium

(1) Ann. Ch. Pharm. C, 82; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 906; J. pr. Chem. LXX, 241; Ann. ch. phys. [3] XLIX, 375.

Borsäure.

sich ohne Schwierigkeit aussiehen läfst. Es ist gut, dies immer zu thun, um der Reinheit desselben sicher zu sein. Die Auflösung darf mit Ammoniak keinen Niederschlag von Kieselerde geben. Nach der Angabe von Berzelius wird das Borfluorkalium durch Erhitzen mit Auflösungen von Alkalien nicht verändert, während dadurch Kieselfluorkalium unter Ausscheidung von Kieselerde zersetzt wird. Bei einer etwaigen Verunreinigung damit löst man deshalb in Wasser, fällt mit Ammoniak, verdampft von Neuem und wascht mit essigs. Kali und Alkohol aus. Immerhin ist es aber, wegen der Schwerlöslichkeit des Borfluorkaliums, zweckmäfsiger, die Kieselerde vorher vollständig abzuscheiden und ganz reine Flufssäure und Kali anzuwenden. Zum Abfiltriren von 2 bis 3 Grm. Borfluorkalium ist ein Filter von 2 Zoll Durchmesser hinreichend; statt der Glastrichter, welche vom Fluorkalium angegriffen werden, wendet Stromeyer solche an, die aus einer Caoutchouc- oder Guttaperchaplatte angefertigt sind (1). Zur Bestimmung der Borsäure im Meerwasser und in Soolquellen schlägt Stromeyer vor, die Erdsalze mit kohlens. Natron auszufällen, zur Trockene zu

(1) Zur Darstellung gröfserer Mengen Flufssäure verfährt Stromeyer (Ann. Ch. Pharm. C, 96; J. pr. Chem. LXX, 244; Dingl. pol. J. CXLIII, 465) in folgender Weise. Von einer 2 Zoll im Durchmesser haltenden Bleiröhre steckt man ein 1 Fufs langes Stück in Sand, füllt es noch bis 1/2 Zoll unter den Rand damit an und schabt den leeren Theil mit einem Messer blank. Hierauf giefst man denselben voll mit glühendem Blei, wodurch das Rohr am einen Ende mit Blei geschlossen wird. Dieses 6 Unzen Flufsspath und 12 Unzen Vitriolöl fassende, als Retorte dienende Rohr wird, nachdem man die Mischung zur Abdunstung des Fluorsiliciums einige Tage darin hat stehen lassen, mittelst eines Korks verschlossen, durch welchen ein halbzölliges, in eine Caoutchoucröhre sich verlängerndes Bleirohr geht. Den Kork überzieht man mit dem Kitt aus Käse und Kalk und klebt, nach dem Hartwerden desselben, eine Papiertute darum, in welche man Gypsbrei giefst, so dafs ein dicker Pfropf gebildet wird. Die Röhre legt man dann in schräger Stellung auf Mauersteine und erhitzt mit Holzkohlen. Die Caoutchoucröhre läfst man 1/2 Zoll in das abgekühlte, in einer aus Gutta-Percha bestehenden Vorlage befindliche Wasser tauchen.

Borsäure. verdampfen und mit Alkohol und etwas Salzsäure die Borsäure auszuziehen. Man setzt dann Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaction zu, destillirt den Alkohol ab und verdunstet mit Flufssäure.

Zur Bestimmung des Fluors in bors. Verbindungen schlägt Stromeyer vor, die Lösung derselben mit kohlens. Natron und essigs. Kalk im Ueberschufs zu fällen, wo die gröfste Menge des bors. Kalks im Ueberschufs des Kalksalzes gelöst bleibe, den geglühten Niederschlag mit Essigsäure zu behandeln und auszuwaschen. Zur Ermittelung des Fluors im Borfluorkalium wird dasselbe vorher durch Schmelzen mit kohlens. Alkali zersetzt.

Phosphor. L. Dusart (1) empfiehlt ein Verfahren zur Nachweisung des Phosphors, welches sich auf die Eigenschaft dieses Elementes, der Phosphormetalle, der phosphorigen und der unterphosphorigen Säuren gründet, mit Wasserstoff im Entstehungszustand Phosphorwasserstoff zu bilden. Bringt man in eine lange, am einen Ende ausgezogene Glasröhre ein Phosphorstück zwischen zwei Asbestpfropfen und leitet reines Wasserstoffgas darüber, so zeigt die Flamme des letzteren eine smaragdgrüne Färbung, welche aber verschwindet, so wie die Röhre heifs wird. Hält man eine Porcellanfläche in die Flamme, so wird letztere an den Berührungsstellen mit dem Porcellan wieder grün, bis die Temperatur sich erhöht hat. Taucht man das gekrümmte Ende der Röhre in der Art unter Quecksilber, dafs letzteres gerade von der Mündung berührt und das Glas also abgekühlt wird, so brennt das Gas dauernd mit einem smaragdgrünen, aufsen kaum sichtbaren blafsblauen Kegel. Dasselbe tritt ein, wenn man den Phosphor in den Wasserstoffentwickelungsapparat bringt, nur scheint in diesem Fall, wenigstens wenn die Menge des Phosphors nicht mehr als 5 bis 6 Milligrm. beträgt

(1) Compt. rend. XLIII, 1126; Instit. 1856, 447; Chem. Centr. 1857, 107; J. pr. Chem. LXX, 379.

Phosphor.

und die Flüssigkeit nicht zu warm wird, Phosphorwasserstoffgas zu entstehen. Die Färbung verliert dann nicht an Intensität, wenn man das Gasgemenge über geschmolzenes Kalihydrat, Aetzkalk und dann über fein granulirtes, auf 100° erhitztes Zink leitet. Ein Wasserstoffentwickelungsapparat, der in der Stunde etwa 10 Liter Gas entwickelt, lieferte mit 1 Milligrm. Phosphor 15 Liter Gas, an welchem die grüne Färbung deutlich zu erkennen war. Ist der Phosphor vertheilt, wie an den Reibzündhölzchen, so ist die Färbung intensiver, aber etwas früher verschwindend. Die etwa 10 Milligrm. wiegende Masse von einem Reibzündhölzchen gab aufser der grünen, noch 1½ Stunden bemerkbaren Färbung der Flamme noch gelbröthliche Flecken auf Porcellan, welche sehr fein vertheilter Phosphor oder fester Phosphorwasserstoff zu sein scheinen. Das austretende Gas leuchtete im Dunkeln und die unter Wasser entwickelten Gasblasen gaben an der Luft weifse Nebel. Phosphorige und unterphosphorige Säure werden durch Wasserstoff im Entstehungsmoment ebenfalls reducirt mit ganz gleichen Erscheinungen. Die Färbung der Flamme ist so empfindlich als die Bildung der Arsenflecke und bleibender; sie ist unabhängig von der durch Kupfer, Borsäure und Salzsäure hervorgebrachten; Arsen und Antimon in nicht zu geringer Menge bleichen die Flamme und vermindern ihre Intensität. Der eigenthümliche Geruch des mittelst Eisen entwickelten Wasserstoffgases rührt nach Dusart nur von Phosphorwasserstoff her. Arsen- und antimonfreies Eisen lieferte ein Gas, welches mit grüner Flamme brannte, welches aber, nachdem es eine Anzahl von Röhren durchströmt hatte, die mit salpeters. Silber getränkte Bimssteinstücke enthielten, mit kaum sichtbarer blauer, an der Spitze schwach rufsender Flamme brannte, und nicht mehr nach Knoblauch, sondern schwach nach Kohlenwasserstoffgas roch. Das salpeters. Silberoxyd war reducirt und enthielt phosphors. Salz. Man kann nach Dusart mittelst dieses Verfahrens die Abnahme des Phosphorgehalts in den

Phosphor. verschiedenen Eisensorten, vom Gufseisen bis zum Clavierdraht, wahrnehmen. Man mufs nur das Gas über Stücke von geschmolzenem Kalihydrat leiten zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs, welcher die Flamme blau färbt und somit die durch Phosphor hervorgerufene Erscheinung unterdrücken kann.

P. Tassinari (1) verfährt zur Nachweisung des Phosphors in gerichtlichen Fällen in folgender Weise. Die in einer kleinen tubulirten Retorte befindliche und mit Kalilauge vermischte verdächtige Substanz wird unter Darüberleiten von reinem Stickgas (in einem mit der Retorte verbundenen Gasometer enthalten und aus Luft und glühendem Kupfer dargestellt) in einem Kochsalzbade erhitzt. Die Retorte ist mit einer Vorlage versehen, von welcher eine mit Baumwolle erfüllte und in einen mit salpeters. Silberoxyd gefüllten Kugelapparat endigende Röhre ausgeht. Wenn die Silberlösung beim Durchleiten des Gases sich schwärzt und die vom Silber mittelst Schwefelwasserstoff befreite Flüssigkeit einerseits mit Magnesiasalz, Salmiak und Ammoniak und andererseits mit molybdäns. Ammoniak einen Phosphorsäuregehalt zeigt, so kann man auf einen Phosphorgehalt der verdächtigen Substanz schliefsen.

Phosphorsäure. W. Reissig (2) hat die von A. Reynoso (3) vorgeschlagene Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure modificirt, um die Fehler zu beseitigen, welche durch den Kupfer-, Blei- und Eisengehalt des in verhältnifsmäfsig beträchtlicher Menge erforderlichen (käuflichen) Zinns, sowie durch die nicht vollkommene Unlöslichkeit der Metazinnsäure veranlafst werden können. — Man löst, nach Reissig, die Substanz, deren Phosphorsäuregehalt bestimmt werden soll, in concentrirter Salpetersäure auf, fügt die erforderliche Menge Stanniol hinzu und erwärmt 5 bis 6

(1) Cimento IV, 50. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCVIII, 339; Chem. Gaz. 1856, 297; im Ausz. J. pr. Chem. LXIX, 269; Chem. Centr. 1856, 591; Ann. ch. phys. [3] XLVIII, 190. — (3) Jahresber. f. 1851, 613.

Phosphorsäure.

Stunden lang, bis sich der Niederschlag klar abgesetzt hat. Man wascht denselben darauf am besten durch Decantation ab, wobei man die Waschwasser durch ein Filter laufen läfst. Der Niederschlag wird dann in eine Platinschale gespült und einige Zeit mit einer kleinen Menge sehr concentrirter Kalilauge digerirt, wodurch er in metazinns. und phosphors. Kali verwandelt wird, die sich beide auf Zusatz von heifsem Wasser zu einer klaren Flüssigkeit lösen. Nachdem man die kleinen Mengen des bei der Decantation auf dem Filter gebliebenen Niederschlags ebenfalls durch Betropfen mit Kalilauge und nachheriges Auswaschen entfernt und der ersteren kalischen Lösung zugefügt hat, wird die gesammte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff gesättigt und nach Zusatz von noch etwas Fünffach-Schwefelammonium mit Essigsäure so lange versetzt, bis das Schwefelzinn gefällt ist und die Flüssigkeit schwach sauer reagirt. Da das Schwefelzinn durch Filtriren und Auswaschen nicht gut ohne Verlust an Phosphorsäure zu trennen ist, so nimmt man die Fällung in einem geräumigen gewogenen Glaskolben vor, in welchem man die Flüssigkeit mit so viel Wasser verdünnt hat, dafs sie gegen 1000 Grm. wiegt. Nachdem dieselbe durch Schütteln gleichmäfsig gemengt ist, wiegt man den Kolben sammt Inhalt wieder und läfst den Niederschlag 12 bis 16 Stunden lang sich klar absetzen. Den klaren Theil der Flüssigkeit filtrirt man darauf durch ein Filter in ein zum Verdampfen geeignetes Gefäfs, läfst ihn zu einem kleinen Volum verdampfen und bestimmt die Phosphorsäure darin auf gewöhnliche Weise als phosphors. Ammoniak-Magnesia. Der Kolben mit seinem rückständigen Inhalt wird nun, um das Gewicht des abgegossenen Theils der Flüssigkeit zu erhalten, abermals gewogen, und der Zinnniederschlag auf einem gewogenen Filter gesammelt, ausgewaschen und nach dem Trocknen, wenn auch nur annähernd, dem Gewichte nach bestimmt, wodurch man das Gesammtgewicht der Flüssigkeit, und somit leicht durch Rechnung den ganzen Phosphorsäuregehalt derselben findet.

Phosphorsäure.

Ist die Masse der Flüssigkeit so beträchtlich, dafs das Gewicht des Niederschlags von Schwefelzinn nur $\frac{1}{1000}$ bis $\frac{5}{1000}$ davon ausmacht, so kann man, ohne einen merklichen Fehler zu begehen, das Gewicht des Schwefelzinns aus dem Gewicht des angewandten Zinns berechnen, statt es direct durch eine lästige Filtration zu bestimmen.

Evan Pugh (1) schliefst aus seinen Versuchen, dafs das Verfahren von Reynoso nur dann genaue Resultate gebe, wenn das angewendete Zinn rein sei, oder dafs wenigstens der Gehalt an anderen Metallen bekannt sei; arsen- oder antimonhaltiges Zinn sei nicht hierzu anwendbar. Die Auflösung, aus welcher das phosphors. Zinnoxyd sich abscheide, müsse frei sein von Salzsäure, und bei der Oxydation sei ein ziemlicher Ueberschufs an Salpetersäure zu nehmen und die einige Zeit im Sieden erhaltene Flüssigkeit vor dem Filtriren mit heifsem Wasser zu vermischen.

W. Knop und R. Arendt haben in einer Anzahl von Abhandlungen ihre Erfahrungen über die Bestimmung der Phosphorsäure mittelst der Oxyde des Urans veröffentlicht (2). Wir entnehmen das hierauf Bezügliche vorzugsweise der zuletzt gemachten Mittheilung (3). Zur Bestimmung der Phosphorsäure bei Gegenwart von Kali, Natron, Magnesia, Kalk und Baryt löst man die Substanz am besten sogleich in Essigsäure; ist dieselbe schon in Salzsäure oder Salpetersäure gelöst, so fügt man etwas überschüssiges Ammoniak und dann Essigsäure zu. Die so erhaltene Flüssigkeit versetzt man mit einer Lösung von kohlens. Uranoxyd-Ammoniak in Essigsäure und erhitzt bis zum Sieden, wodurch die Phosphorsäure als gelbes phosphors. Uranoxyd-Ammoniak gefällt wird. Der Niederschlag ist nach dem Glühen $2\ Ur_2O_3, PO_5$ und enthält 20,06 pC. Phosphorsäure. Um denselben leicht vollständig auszu-

(1) Miscellaneous chemical analyses (Inauguraldissertation), Göttingen 1856, 38. — (2) Chem. Centr. 1856, 737. 769. 803; J. pr. Chem. LXIX, 401. 415. — (3) Chem. Centr. 1857, 177; J. pr. Chem. LXX, 385.

Phosphorsäure.

waschen, läfst man ihn sich absetzen, decantirt, kocht den Niederschlag von Neuem mit Wasser und decantirt wieder, worauf man ihn erst auf dem Filter vollkommen auswascht. Oder man fügt der etwas abgekühlten Flüssigkeit, worin sich der Niederschlag gebildet hat, 2 bis 3 Tropfen Chloroform zu, vertheilt diese durch Schütteln oder Aufkochen, und filtrirt entweder sogleich, oder nach dem Absitzenlassen des Niederschlags. Das Filter wird für sich vollständig verbrannt, der geglühte Niederschlag mit Salpetersäure befeuchtet und nochmals geglüht. Zur Bestimmung der Phosphorsäure bei Gegenwart von Eisen bedarf man *a*) einer (schwefelwasserstofffreien) Lösung von Uranchlorür (1); *b*) einer Lösung von essigs. Uranoxydul, erhalten durch Fällung des Chlorürs mit Ammoniak und Wiederauflösen in Essigsäure in der Wärme; *c*) einer Lösung von essigs. Uranoxyd. — Man löst die zu untersuchende Substanz in (höchstens 50 CC.) Salzsäure und fügt so viel Uranchlorür zu, bis die Farbe der Flüssigkeit deutlich grün ist und 1 Tropfen Schwefelcyankalium keine Röthung mehr bewirkt. Darauf fällt man mit Ammoniak bis zur Neutralisation der freien Salzsäure und fügt dann essigs. Uranoxyd und Essigsäure (in dem Fall, wo es an Uranoxydul fehlt, auch noch essigs. Uranoxydul) zu und erhitzt zum Sieden. Der Niederschlag wird durch Decantiren, zuletzt unter Zusatz von Salmiak und Aufkochen, ausgewaschen.

Schwefel.

E. Ch. Nicholson und D. S. Price (2) haben bei vergleichenden Bestimmungen von Schwefel im Gufseisen gefunden, dafs durch Auflösen des Eisens in Salpetersäure,

(1) Diese Lösung soll (Chem. Centr. 1857, 164) in der Art bereitet werden, dafs man kohlens. Uranoxyd - Ammoniak in viel Salzsäure löst und die mit einigen Tropfen Platinchlorid versetzte Lösung mit Kupferdrehspähnen $1/4$ Stunde im Sieden erhält. Man verdünnt die grüne Lösung, filtrirt das ausgeschiedene Kupferchlorür nach dem völligen Erkalten ab und fällt den Rest des Kupfers mit Schwefelwasserstoff. Das Filtrat wird zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs eingekocht. — (2) Phil. Mag. [4] XI, 169; im Ausz. J. pr. Chem. LXVIII, 302; Chem. Centr. 1856, 426.

Schwefel. Verdampfen zur Abscheidung der Kieselsäure, Wiederaufnahme in Salzsäure und Fällung mit einem Barytsalz constant mehr Schwefel erhalten werde, als durch Auflösen des Eisens in Salzsäure, Leiten des sich entwickelnden Gases durch verdünntes essigs. Bleioxyd und Wägen des gefällten Schwefelbleis. Sie schreiben dies einem geringen Gehalt der angewendeten Säuren an Schwefelsäure zu, der in der verdünnten Säure durch Barytsalz nicht nachweisbar sei, aber sich später nach dem Verdampfen oder Neutralisiren abscheide. Abgesehen davon, dafs ein an der Luft sich oxydirendes Schwefelmetall sicher keine Form zur Bestimmung des Schwefels ist, welche in Betreff der Genauigkeit der des schwefels. Baryts vorgezogen zu werden verdient, bemerkt noch Werther (1), dafs der Niederschlag, der durch die aus Gufseisen sich entwickelnden Gase in Bleisalzen hervorgebracht werde, beim Erhitzen ein brenzliches Product liefere und mit Salzsäure sich unter Entwickelung des unangenehmen Geruchs zerlege, der beim Auflösen des Eisens in Säuren bemerkbar ist.

J. Maxwell Lyte (2) schlägt zur Bestimmung des Schwefels in Mineralquellen vor, denselben mittelst einer überschüssiges unterschwefligs. Natron enthaltenden Auflösung von unterschwefligs. Silberoxyd-Natron als Schwefelsilber zu fällen. Diese durch Eintragen von Chlorsilber in unterschwefligs. Natron zu erhaltende Lösung sei, besonders nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniak, lange Zeit unveränderlich. Durch ihre Anwendung würden die Fehler vermieden, welche einerseits die Anwesenheit von unterschwefligs. Salzen in dem Mineralwasser bei der volumetrischen Ermittelung mittelst Jodlösung, und andererseits ein Gehalt an Jod, Kohlensäure und organischen Substanzen bei Anwendung einer ammoniakalischen Silberlösung hervorrufen könnten.

(1) J. pr. Chem. LXVIII, 302. — (2) Compt. rend. XLIII, 765; Dingl. pol. J. CXLII, 315.

Prüfung unterschwefligsaurer Salze.

Schlagdenhauffen (1) empfiehlt zur Prüfung von käuflichem (schwefel- und schwefligs. Salz enthaltendem) unterschwefligs. Natron, in einem bestimmten Gewicht der wohlgetrockneten Probe den Gehalt an Base durch Erhitzen der Lösung mit nach und nach und so lange zugefügter titrirter Schwefelsäure zu ermitteln, bis keine schweflige Säure mehr entweicht, was mittelst Jodstärkepapier erkannt wird. Aus dem Gewicht des Salzes (von dem das durch Titrirung mittelst Chlorbaryum gefundene schwefels. Alkali abgezogen ist) und dem gefundenen Gewicht der Base berechnet er die Menge von vorhandenem schweflig- und unterschwefligs. Salz. — Oder er will nach der Annahme, dafs in einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung des Salzes die Bestandtheile des letzteren mit übermangans Kali nach der von ihm unrichtig angegebenen Gleichung schwefels. und unterschwefels. (?) (in der Gleichung tetrathions.) Salz bilde, aus der Menge des verbrauchten übermangans. Salzes die Quantität des unterschwefligs. und schwefligs. Salzes ableiten. Ein drittes Verfahren, anwendbar in den Fällen, wo das prüfende Salz frei von schwefliger Säure ist, gründet sich auf die Annahme, dafs Eisenchlorid mit unterschwefligs. Natron Eisenchlorür und tetrathions. Salz ($Fe_2Cl_3 + 2\,(S_2O_2, NaO) = 2\,FeCl + NaCl + (S_4O_5, NaO)$) bilde.

Chlor.

Nach W. Wicke (2) läfst sich das zur Prüfung des Chlorkalks von Nöllner (3) vorgeschlagene unterschwefligs. Natron auch zur Bestimmung des Chlors im Chlorwasser verwenden. Man versetzt eine Unze Chlorwasser mit 0,5 Grm. gelöstem unterschwefligs. Natron und läfst das Glas einige Minuten verschlossen in der Wärme stehen. Nach dem Verschwinden des Chlorgeruchs erhitzt man mit einigen Tropfen Salzsäure zum Sieden, um das überschüssige unter-

(1) J. pharm. [3] XXX, 81. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCIX, 99; im Ausz. J. pr. Chem. LXIX, 384; Chem. Centr. 1856, 734. — (3) Jahresber. f. 1855, 788.

Chlor. schwefligs. Natron zu zerstören, filtrirt und fällt im Filtrat die Schwefelsäure als schwefels. Baryt. 1 Aeq. Schwefelsäure entspricht 2 Aeq. Chlor.

Fr. Mohr (1) hat gefunden, dafs bei den Chlorbestimmungen nach der Angabe von Levol (2), wo die vollendete Fällung durch Silberlösung an der Bildung von gelbem phosphors. Silberoxyd erkannt wird, die Resultate stets zu hoch ausfallen, sofern wegen der schwachen Farbe des phosphors. Silberoxyds eine bedeutende Menge desselben erforderlich ist, um in dem Chlorsilberniederschlage sichtbar zu werden. Arsens. Natron (statt phosphors.) giebt nach Mohr schon schärfere Anzeigen, noch mehr aber chroms. Kali. Bringt man phosphors., arsens., kohlens. oder chroms. Silberoxyd mit Chlornatriumlösung zusammen, so werden diese Salze in neutraler oder schwach alkalischer Lösung augenblicklich in Chlorsilber und ein anderes lösliches Salz zersetzt, indem die Farbe des unlöslichen Silbersalzes verschwindet. Je höher dies gefärbt ist, desto kleinere Spuren desselben erkennt man und desto greller ist der Uebergang in den farblosen oder lichtgelben Zustand. Ist aber ein Tropfen Silberlösung über die Menge des Chlormetalls vorhanden, so tritt die blutrothe Färbung des chroms. Silberoxyds deutlich hervor. Schon bei einem Mehr von 0,2 CC. Silberlösung ist das Gemenge mehr als deutlich roth; man erkennt die Bildung des chroms. Silberoxyds bis auf einen Tropfen der Zehentsilberlösung. Die Lösung darf nicht sauer sein, weil alsdann das chroms. Silberoxyd sich gar nicht oder nur in kleinen Mengen bildet, weil ferner das saure chroms. Kali eine etwas rothe Farbe zeigt. Ein kleiner Ueberschufs von reinem kohlens. Natron schadet dagegen nicht, da dann nur die hell canariengelbe Farbe des einfach-chroms. Kali's erscheint.

(1) Ann. Ch. Pharm. XCVII, 335; Dingl. pol. J. CXLI, 381; im Ausz. J. pr. Chem. LXVIII, 249; Chem. Centr. 1856, 422; Ann. ch. phys. [3] XLVII, 376. — (2) Jahresber. f. 1853, 644.

Prüfung des Chlorkalks.

G. Schencke (1) hat eine Methode sammt Apparat beschrieben, um aus dem Volum von durch Chlorkalklösung aus kohlens. Ammoniak entwickelten Stickstoffgas den Werth des Chlorkalks zu ermitteln.

Jod.

Wenn eine Flüssigkeit eine so kleine Menge eines Jodmetalls enthält, dafs man durch Stärkmehl und Salpetersäure keine deutliche blaue Farbe mehr erhält, so genügt nach Liebig (2) der Zusatz von einer sehr geringen Menge jods. Alkali's und dann von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure zur Hervorrufung einer weit stärkeren Reaction. Indem Jodwasserstoffsäure einerseits und Jodsäure andererseits abgeschieden werden, die sich gegenseitig in Wasser und Jod umsetzen, wird die abgeschiedene Jodmenge durch das Jod der zersetzten Jodsäure um etwas vergröfsert. Weder ein Gemisch von Jodsäure mit Salzsäure, noch von Jodkalium mit derselben Säure färben bekanntlich das Stärkmehl. — Liebig machte ferner die Beobachtung, dafs jodhaltige Mineralwasser, wie z. B. das Wasser der Adelheidsquelle, die Mutterlauge der Reichenhaller Soole, nach dem Vermischen mit Stärkekleister schon mit chlor- und eisenfreier Salzsäure allein eine schönere oder mindestens eben so starke blaue Farbe gaben, als nach irgend einer der bekannten Methoden mit Chlorwasser, Untersalpetersäure u. s. w. erhalten werden kann. Da die nämliche Salzsäure mit Jodkaliumlösung und Stärkekleister nicht die mindeste Färbung giebt, so deutet dies auf das Vorhandensein eines Körpers in den Mineralquellen, welcher aus der Jodwasserstoffsäure oder dem Jodmetall bei Zusatz einer Mineralsäure Jod abscheidet. Obwohl manche dieser Wasser verhältnifsmäfsig grofse Mengen von salpeters. Salzen enthalten, so ist Liebig gleichwohl noch zweifelhaft, dieses

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 243. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCVIII, 51; im Ausz. J. pr. Chem. LXVIII, 127; Chem. Centr. 1856, 464; Ann. ch. phys. [3] XLVII, 198; J. pharm. [3] XXIX, 478; Chem. Gaz. 1856, 212.

Jod.

Verhalten lediglich der Anwesenheit von salpeters. Salzen zuzuschreiben, sofern Mischungen dieser Salze mit Jodkalium bei Zusatz von Stärkekleister und Salzsäure bei weitem nicht so empfindliche Reactionen, als die genannten Mutterlaugen (welche kein Eisenoxydsalz enthalten) geben (1).

W. Knop (2) giebt an, dafs man durch Anwendung von broms. Kali statt des jods. auch bei Gegenwart von schwefliger Säure noch sehr kleine Mengen von Jod auffinden könne. Versetzt man 2 Liter Wasser mit 1 Tropfen Jodkaliumlösung, 1 Grm. schwefligs. Natron, etwas Kleister und überschüssiger Schwefelsäure und nach einiger Zeit — zuletzt sehr vorsichtig, in Zwischenräumen von mehreren Minuten und unter Vermeiden von Erwärmen und Sonnenlicht — mit broms. Kali in sehr verdünnter Lösung, so erscheint die blaue Farbe der Jodstärke, die durch einen Ueberschufs des broms. Salzes wieder zerstört wird.

Salpetersäure.

Boussingault (3) hat gefunden, dafs schwefels. Indiglösung zur Nachweisung von Salpetersäure in Flüssigkeiten, welche, wie Meerwasser, nur Chlormetalle enthalten, vorzugsweise geeignet ist. Die Anwendung von Goldblättchen und Salzsäure gebe leicht irrige Resultate, da die selbst als chemisch rein betrachtete Salzsäure häufig das Gold angreife und damit nach einigen Tagen eine schwach gelbliche Flüssigkeit gebe und auch Indiglösung entfärbe. Salzsäure, welche man durch Kochen in einem Kolben um $\frac{1}{5}$ ihres Volums vermindert hat, zeigt dieses Verhalten nicht mehr und ist dann zur Nachweisung von Salpetersäure mit Indiglösung geeignet; sie färbt sich alsdann auch nicht augenblicklich, wenn man einige Tropfen einer Lösung von (bromsäurefreiem) Bromkalium hineinfallen läfst. Zur Prüfung der Empfindlichkeit der Indiglösung bei Gegenwart von Salzsäure erhitzte Boussingault gemessene

(1) Vgl. auch die Angaben von Viale u. Latini im Jahresber. f. 1855, 791. — (2) Chem. Centr. 1856, 497. — (3) Ann. ch. phys. [3] XLVIII, 153; im Ausz. Pharm. Centr. 1856, 656.

Salpetersäure.

Quantitäten der zu prüfenden Flüssigkeit und der Salzsäure in Proberöhren mit der Indigtinctur. Diese bestand aus mit der Auflösung von Indigo in reiner Schwefelsäure blau gefärbtem Wasser und war in einer Burette enthalten, von welcher je eine Abtheilung einem Tropfen Flüssigkeit entsprach. Die Resultate waren :

Wasser		Salpeter	Salzsäure	Indiglösung	Entfärbung
		Grm.		Tropfen	
1.	5 CC.	0,002	5 CC.	3	beim Beginn des Kochens
2.	5 „	0,001	5 „	3	beim Kochen
3.	1 „	0,0002	5 „	3	ebenso
4.	1 „	0,0002	1 „	3	ebenso
5. 6.	1 „	0,0001	1 „	2	nach anhaltendem Kochen
7.	1 „	0,00005	1 „	2	nach dem Einkochen auf 1 CC.
8.	1 „	0,000025	1 „	2	nach dem Einkochen auf ½ CC.
9.	1 „	0,0000125	1 „	2	nach dem Einkochen auf $\frac{3}{16}$ CC.
10.	1 „	0,0000062	1 „	2	nach dem Einkochen auf einige Tropfen
11.	1 „	0,0000031	1 „	2	nach dem Einkochen auf 3 bis 4 Tropfen
12.	0	0	2 „	2	keine Entfärbung

Bei einem Salzgehalt des Wassers, durch welchen der Siedepunkt erhöht und somit das Entweichen der Salzsäure begünstigt wird, tritt die Entfärbung (bei 0,0000031 Grm. Salpeter auf 1 CC. Flüssigkeit) erst dann mit Sicherheit ein, wenn man die Flüssigkeit zuerst auf die Hälfte einkocht, dann mit 1 CC. Salzsäure versetzt und wieder einkocht. Mit 1 CC. Meerwasser trat in dieser Weise keine Entfärbung ein, wohl aber nach Zusatz von 0,0001 Grm. Salpeter, woraus sich ergiebt, dafs das geprüfte Wasser noch nicht $^1/_{10000}$ eines salpeters. Salzes enthalten kann; 1 CC. Mutterlauge vom Wasser des todten Meeres ($^1/_{10}$ vom ursprünglichen Volum) gab ebenfalls keine Entfärbung; 10 CC. Wasser enthalten folglich noch nicht 0,0000031 Grm. salpeters. Salz. Nach Bineau enthält 1 Liter Wasser des mittelländischen Meeres (an der Küste von Aigues-Mortes geschöpft) 1 Milligrm. salpeters. Ammoniak; bei Marseille enthält es kein salpeters. Salz. Von dem bei Dieppe geschöpften

Meerwasser zeigte 1 CC. Mutterlauge (10 CC. Wasser entsprechend) noch Entfärbung von 2 Tropfen Indigtinctur, woraus Boussingault schliefst, dafs 10 CC. dieses Meerwassers etwa 0,0000031 salpeters. Salz enthalten, im Liter also das Aequivalent von 0,0003 Grm. Salpeter, also etwa $^1/_3$ von dem von Bineau im mittelländischen Meere gefundenen. Boussingault beabsichtigt, eine besondere Instruction für dieses Verfahren zu veröffentlichen, nach welchem man im Wasser des Meeres, des Regens, der Flüsse und drainirter Localitäten den Gehalt an salpeters. Salzen mit gröfster Schärfe auffinden und auch bestimmen kann.

Prüfung des Salpeters.

F. A. Abel und C. L. Bloxam (1) haben die Methoden von Pelouze (2) und von Gay-Lussac zur Untersuchung des Salpeters in Betreff der Fehlerquellen einer Prüfung unterworfen. Sie bestätigen, dafs beim Kochen einer salzs. Lösung von Eisenchlorür mit Salpeter sich nur Stickoxydgas entwickelt, allein selbst wenn alles Stickoxyd (welches durch weitere Oxydation bei Luftzutritt erhebliche Fehler veranlassen kann) durch Kochen ausgetrieben ist, so zeigen sich noch abweichende Ergebnisse, welche darin ihren Grund haben, dafs ein Theil Salpeter nicht zur oxydirenden Wirkung gelangt, entweder sofern er nicht völlig zersetzt wurde, oder weil er einen Theil seines Säuregehalts verliert, bevor er mit dem Eisensalz in Berührung kommt. — Die Salpeterprobe nach Gay-Lussac, welche bekanntlich in der Verpuffung des Salpeters mit $^1/_4$ Kohle und 6 Th. Kochsalz und in der alkalimetrischen Prüfung der aus dem Glührückstand gewonnenen Lösung besteht, liefert aus dem Grunde sehr variirende Resultate, weil nicht aller Salpeter zersetzt wird und weil sich eine oft nicht unbedeutende Menge von Cyankalium erzeugt, dessen Uebergang in cyans. Salz, welches dann unter Ammoniakbildung

(1) Chem. Soc. Qu. J. IX, 97; J. pr. Chem. LXIX, 262; Dingl. pol. J. CXLIII, 282. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 958.

Prüfung des Salpeters.

zersetzt wird, auch durch sehr viel Kohle nicht vermieden werden kann. Die befriedigendsten Resultate erhielten Abel und Bloxam durch Glühen des Salpeters mit $1\frac{1}{2}$ Th. Harz und 4 Th. Chlornatrium und darauf folgendes allmäliges Erhitzen der verpufften Masse mit $1\frac{1}{5}$ Th. chlors. Kali's, wodurch die Bildung des cyans. Kali's am besten verhindert wurde.

Fr. Toel (1) findet, dafs die von Hufs (2) angegebene sogenannte österreichische Salpeterprobe genaue Resultate giebt. Nach diesem Verfahren löst man in 100 Th. vorher auf 45° R. (56,25° C.) erwärmten Wassers 40 Th. des zu untersuchenden Salpeters auf, befördert die Auflösung durch Umrühren mit einem Glasstabe, kühlt dann durch Eintauchen in kaltes Wasser und fortwährendes Umrühren die Flüssigkeit möglichst gleichförmig ab und beobachtet genau den Krystallisationspunkt. Toel bemerkt, dafs es sehr wichtig sei, das richtige Verhältnifs zwischen Wasser und Salpeter zu nehmen, was dadurch erreicht werde, dafs man den Salpeter in einem tarirten Becherglase mit eingestelltem Thermometer mit der vorgeschriebenen Wassermenge auf 45 bis 50° R. (56° bis 64°,5 C.) im Wasserbad erwärmt, das während des Lösens verdampfte Wasser ersetzt, dann filtrirt und die zuerst durchgelaufene Hälfte der Lösung zur Krystallisationsbestimmung benutzt, indem man sie bis auf 2 bis 3° über den zu erwartenden Krystallisationspunkt durch kaltes Wasser, dann aber unter Rühren an freier Luft abkühlt. Das Filtriren geschieht zur Wegnahme von die Krystallausscheidung begünstigenden Körpern, und die Anwendung der ersten Hälfte der Lösung, weil bei hohem Procentgehalt des Salpeters zuweilen sich auf dem Filter schon Krystalle bilden. Auf 10 Drachmen Salpeter und 25 Drachmen Wasser beträgt die beim Lösen verdampfende Wassermenge gewöhnlich

(1) Ann. Ch. Pharm. C, 78; Dingl. pol. J. CXLII, 284. — (2) Jahrb. d. k. k. polytechn. Inst. in Wien I, 415.

Prüfung des Salpeters. 8 bis 10 Gran, das beim Rühren des halben Flüssigkeitsvolums Verdampfende nur 2 bis 3 Gran. Das Thermometer, welches man anwendet, mufs endlich mit dem von Hufs gebrauchten genau übereinstimmen, oder wenigstens die Differenz durch Versuche mit reinen Salpeterlösungen ermittelt sein. — Mit Hülfe dieses Hufs'schen Verfahrens ermitteln Toel und Hoyermann (1) auch, ob Kalisalpeter mit Natronsalpeter verunreinigt ist. Kocht man nämlich, wie es auch fabrikmäfsig geschieht, Natronsalpeter mit kohlens. Kali, so erhält man Kalisalpeter und kohlens. Natron; allein diese Umsetzung ist nie vollständig, d. h. es bleibt immer etwas Natronsalpeter in der Flüssigkeit, weshalb das nachstehende Verfahren auch nur dazu dienen kann, letzteren überhaupt aufzufinden. Man bestimmt zuerst nach der Methode von Hufs den Salpetergehalt in dem zu untersuchenden Salpeter, löst dann etwa 7½ Drachmen in 25 Drachmen Wasser unter Zusatz von 1 Drachme kohlens. Kali auf, bestimmt den Krystallisationspunkt des Gemisches und kocht nun eine halbe Stunde lang; nach dem Erkalten auf 50° R. (64°,5 C.) ersetzt man das verdampfte Wasser, filtrirt und bestimmt wieder den Krystallisationspunkt. War Natronsalpeter zugegen, so ist der Krystallisationspunkt gestiegen. Bei 1 pC. Natronsalpeter wurde derselbe um 0,15°, bei 2 pC. um 0,35°, bei 3 pC. um 0,8° und bei 4 pC. um 1,55° erhöht. — H. Reinsch (2) bemerkt hierzu, man könne ½ bis 1 pC. Natronsalpeter mit Sicherheit noch daran im Kalisalpeter erkennen, dafs derselbe auf der Kohle vor dem Löthrohre erhitzt mit gelbgesäumter Flamme verpuffe.

Bestimmung der Alkalien. Th. Crawford (3) schlägt vor, zur indirecten Analyse von Alkalien zuerst die Chlormetalle und sodann das daraus gefällte Chlorsilber zu wiegen und aus den erhaltenen Werthen den Kalium- und Natriumgehalt zu berechnen.

(1) Ann. Ch. Pharm. C, 81. — (2) N. Jahrb. Pharm. VII, 19. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 524; Arch. Pharm. [2] LXXXVIII, 296; N. Jahrb. Pharm. VI, 253.

Bestimmung der Alkalien.

Gunning (1) empfiehlt für analytische Zwecke, zur Verwandlung schwefels. Alkalien in kohlens., die Anwendung einer Lösung von zweifach-kohlens. Baryt, durch welche unter völliger Ausfällung der Schwefelsäure die Basen in kohlens. Salze übergehen. Den Ueberschufs des Fällungsmittels beseitigt man leicht durch Ammoniak oder durch Aufkochen. In letzterem Falle mufs der gefällte schwefels. Baryt vorher abfiltrirt werden. Besonders leicht läfst sich durch zweifach-kohlens. Baryt kohlens. Natron und Salpeter, zum Behufe der Schwefelbestimmung in organischen Körpern, von den letzten Spuren schwefels. Salze befreien. — Auch zur mafsanalytischen Verwendung des zweifach-kohlens. Baryts giebt Gunning einige Andeutungen.

Prüfung der Potasche.

F. Muck (2) giebt ein Verfahren an zur volumetrischen Prüfung der Potasche auf eine Verfälschung mit Kochsalz. Er nimmt auf Grund der Prüfung verschiedener Potaschesorten an, dafs dieselbe im normalen, nicht verfälschten und wasserfreien Zustande nur so viel Chlorkalium und Chlornatrium enthalte, dafs der Chlorgehalt höchstens 2,5 pC. betrage. Durch Titrirung mittelst Silberlösung soll man nun den Chlorgehalt der Potasche ermitteln und den Ueberschufs über obigen Betrag als zugesetztes Kochsalz berechnen.

Lithion.

W. Mayer (3) benutzt die S. 330 dieses Berichts besprochene Bildung von dreibasisch-phosphors. Lithion, 3 LiO, PO_5, zur Trennung dieser Base von Kali und Natron. Man dampft die Lösung der Alkalien mit phosphors. Natron zur Trockene ein und erhält durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter reiner Natronlauge die Flüssigkeit während des Abdampfens bei schwach alkalischer Reaction. Die trockene Salzmasse übergiefst man mit so

(1) J. pr. Chem. LXVII, 10. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 588; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 878. — (3) In der S. 330 angef. Abhandl.

Lithion. viel Wasser, als zum Lösen beim gelinden Erwärmen erforderlich ist, setzt, wenn sie nicht entschieden alkalisch reagirt, einige Tropfen Natronlösung und dann ein dem Wasser gleiches Volumen Ammoniak zu. Man läfst in gelinder Wärme stehen, filtrirt nach 12 Stunden ab und wascht mit einer Mischung von gleichen Volumtheilen Wasser und Ammoniak aus. Die abfiltrirte Flüssigkeit und das erste Waschwasser dampft man nochmals ab und behandelt den Salzrückstand wie oben. Man erhält dann meist noch eine kleine Quantität Lithionsalz, welches bei gut ausgeführter Operation 1,5 pC. der ganzen Menge nicht übersteigt. Durch abermals wiederholtes Abdampfen erhält man kein Salz mehr. — Eben so vollständig wird ein Lithionsalz in unlösliches phosphors. Lithion übergeführt, wenn man seine Lösung mit phosphors. Natron unter Zusatz von sehr wenig Aetznatron einige Zeit in der Platinschale kocht (wobei jedoch der schwere körnige Niederschlag starkes Stofsen verursacht), dann Ammoniak zufügt und über Nacht stehen läfst. — Das Auswaschen mit Ammoniak mufs ziemlich lange fortgesetzt werden, um sicher zu sein, dafs das Kali- oder Natronsalz vollkommen entfernt ist. Ist das erhaltene Lithionsalz rein, so backt es bei sehr heftigem und andauerndem Rothglühen im Platintiegel nicht zusammen; man mufs es mit dem Draht zerdrücken und umrühren können. — Ist die Menge des Lithions in einem Salzgemenge im Vergleich zu der des Kali's und Natrons sehr klein, wie z. B. in Mineralwassern, so entfernt man durch Zusatz von absolutem Alkohol zu der möglichst concentrirten Lösung der Salze den gröfseren Theil der Kali- und Natronverbindungen. (Bei der Analyse lithionhaltiger Mineralien ist dies nicht nöthig, weil der Lithiongehalt nicht so klein ist, im Vergleich zu dem Kalioder Natrongehalt.) Unter Umständen mufs dies Verfahren wiederholt werden sofern bei zu grofsem Ueberschufs dieser Salze zu viel Wasser zur Auflösung erforderlich ist, wodurch ein Verlust an Lithion entsteht. Bei dieser Be-

Lithion.

handlung darf das Lithion nicht als schwefels. Salz zugegen sein, weil dasselbe sehr wenig in Weingeist löslich ist, während Chlor-, Brom- und Jod-Lithium sowie salpeters. Lithion sehr leicht darin löslich sind. — Bezüglich der von Rammelsberg vorgeschlagenen Methode zur Trennung des Lithions von Kali oder Natron durch Behandlung der Chlormetalle mit einem Gemisch von gleichen Volumen wasserfreiem Alkohol und Aether bemerkt Mayer, daſs damit ziemlich genaue Resultate erhalten werden, sofern Chlorkalium und Chlornatrium nur sehr unbedeutend in dieser Mischung löslich sind (100 Grm. eines Gemisches aus gleichen Volumen 96 procentigem Weingeist und 98 procentigem Aether lösten 0,110 Grm. Chlornatrium). Die Chlormetalle müssen wiederholt mit Alkohol ausgezogen werden und der hierdurch veranlaſste Fehler wird gröſser, sofern die Quantität des zu bestimmenden Chlorlithiums meist viel kleiner ist, als die des Kochsalzes. Erhitzt man die Chlorverbindungen im Platintiegel zum schwachen Rothglühen, so erhält man eine alkalisch reagirende Salzmasse. Chlorlithium verliert beim Schmelzen sogleich, ähnlich dem Chlormagnesium, Chlor als Salzsäure, unter Bildung von ätzendem und kohlens. Lithion. Dies und die groſse Zerflieſslichkeit des Chlorlithiums lassen eine genaue Gewichtsbestimmung nicht zu. — 1 Th. dreibasisch-phosphors. Lithion löst sich in 2539 Th. reinem Wasser und in 3920 Th. ammoniakhaltigem Wasser. Bei Gegenwart von Salmiak ist es löslicher.

Kalk.

Kraut (1) beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung des Kalks, welches im Wesentlichen nur eine Modification des von Hempel (2) vorgeschlagenen ist. Er wendet statt freier Oxalsäure vierfach-oxals. Kali und chlorfreies übermangans. Kali an.

(1) Aus Henneberg's Journ. f. Landwirthsch. 1856, 112 in Chem. Centr. 1856, 816. — (2) Jahresber. f. 1853, 627.

Analyse von Silicaten.

G. Lewinstein (1) führt die Analyse von Feldspathen in folgender Weise aus. Das geschlämmte Mineral wird in einem Platinschälchen, mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtet, der Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure 8 bis 10 Tage ausgesetzt, sodann die breiartige Masse unter Zusatz von Schwefelsäure geglüht und dann in rauchender Salzsäure gelöst. War die Zersetzung vollständig, so entsteht eine klare Lösung. Aus dieser wird nun Thonerde, Eisenoxyd und Kalk durch Ammoniak, kohlens. Ammoniak und oxals. Ammoniak gleichzeitig gefällt, der Niederschlag in Salzsäure gelöst und, durch Zusatz von Weinsäure, Thonerde und Eisenoxyd unfällbar gemacht. Durch Ammoniak wird nun oxals. Kalk ausgefällt, abfiltrirt und wie gewöhnlich als kohlens. Salz bestimmt. Aus der alkalischen Lösung von Thonerde und Eisenoxyd wird das Eisen mit Schwefelammonium gefällt und das rasch abfiltrirte, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gewaschene Schwefeleisen durch Glühen unter Zusatz von Salpetersäure oxydirt, durch Glühen die Schwefelsäure verjagt und als Eisenoxyd bestimmt. Die die Thonerde enthaltende Lösung wird eingedampft und der Rückstand durch Glühen in reine Thonerde verwandelt. Aus dem Ammoniak, Magnesia und die Alkalien als schwefels. Salze enthaltenden Filtrat wird, nach Verjagung der Ammoniaksalze, durch Chlorbaryum die Schwefelsäure gefällt, das Filtrat mit einem grofsen Ueberschufs von Oxalsäure versetzt, eingedampft und geglüht. Die rückständige Masse hinterläfst bei Behandlung mit wenig Wasser kohlens. Baryt und Magnesia; ersterer wird von der Magnesia mittelst Schwefelsäure getrennt und diese als phosphors. oder schwefels. Salz bestimmt. Die kohlens. Alkalien werden in Chlormetalle verwandelt, gewogen und dann das Kali als Platindoppelsalz, das Natron als schwefels. Salz bestimmt. Lewin-

(1) J. pr. Chem. LXVIII, 98.

stein hebt hervor, dafs bei dieser Methode der Mineralanalyse die Besorgnifs wegfalle, dafs dieselbe wegen unvollständigen Auswaschens der Niederschläge einen Ueberschufs geben könnte, indem der Zusatz von nicht flüchtigen Substanzen bis zur Bestimmung der Magnesia und der Alkalien vermieden werde (1).

Arsen.

Fr. J. Otto (2) macht darauf aufmerksam, dafs die Salzsäure, welche bei der Ausmittelung des Arsens wie der Metalle überhaupt in Gemeinschaft mit chlors. Kali zur Zerstörung der organischen Substanzen leicht pfundweise verbraucht werden kann, zur sicheren Entfernung eines fast nie fehlenden und nur bei Anwendung gröfserer Mengen erkennbaren Arsengehalts nach dem Verdünnen mit Wasser mit Schwefelwasserstoff behandelt werden müsse. In vier Pfund roher Salzsäure war mit dem so erhaltenen Niederschlag ein deutlicher Arsenspiegel erhalten worden. Auch in 300 Grm. Kesselstein aus einem Theekessel und einem Dampfkessel liefs sich Arsen nachweisen. — Otto theilt ferner Näheres aus einem Vergiftungsfalle als Beleg für die schon bekannte Thatsache mit, dafs das Arsen bei Gegenwart gröfserer Mengen anderer Metalloxyde, namentlich des Eisenoxyds, nicht unmittelbar durch das Löthrohr zu erkennen sei.

A. Béchamp (3) macht auf die schon seit mehreren Jahren (4) bekannte Thatsache aufmerksam, dafs die Arsensäure gegen molybdäns. Ammoniak sich wie Phosphorsäure verhalte. Auch Salpetersäure soll unter gewissen Bedingungen dieselbe Reaction zeigen.

(1) Nach Versuchen von Sonnenschein gelingt es, wie Lewinstein mittheilt, schwefels. Magnesia von schwefels. Alkalien durch Glühen mittelst des Gasgebläses zu trennen, sofern die schwefels. Magnesia hierbei in Magnesia verwandelt wird. Lewinstein vermuthet aber, dafs bei der hierzu nöthigen hohen Temperatur die schwefels. Alkalien etwas flüchtig seien. — (2) Ann. Ch. Pharm. C, 39; Dingl. pol. J. CXLII, 287; im Ausz. J. pr. Chem. LXX, 117. — (3) J. pharm. [3] XXIX, 15. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1851, 630; f. 1853, 665.

Eisen.

Delffs (1) hat durch einige von Font y Guitard mit Eisenalaun angestellte Versuche nachgewiesen, dafs die Schwefelmenge, welche aus einer Eisenoxydlösung mit Schwefelwasserstoff ausgefällt wird, so nahe der Gleichung $Fe_2O_3 + HS = 2 FeO + HO + S$ entspricht, dafs dieses Verhalten bei Bestimmungen von Eisenoxyd neben Eisenoxydul benutzt werden kann. Man vereinigt den Schwefel durch Erwärmen und wägt ihn in Substanz.

A. Gurlt (2) und F. A. Abel (3) beschreiben die von ihnen zur Bestimmung der Bestandtheile des Roheisens angewendeten analytischen Methoden. Ueber die Ermittelung des Schwefels im Roheisen vgl. auch S. 729 f.

Vanadium.

Bei Gelegenheit der Untersuchung einiger vanadins. Salze (vgl. S. 378) theilt C. v. Hauer (4) folgendes über das analytische Verhalten der Oxyde des Vanadins mit. Weder das Oxyd noch die Säure sind durch Schwefelwasserstoff fällbar. Reducirt man die Lösung eines zweifach-vanadins. Salzes mit Oxalsäure in der Siedhitze und versetzt dann die blaue Lösung mit Ammoniak, so wird allerdings das Oxyd gefällt, allein es oxydirt sich beim Filtriren stets eine kleine Quantität und das farblose Filtrat enthält, selbst beim Auswaschen mit ammoniakhaltigem Wasser, mit Salmiak oder Alkohol, etwas Vanadin. Versetzt man die Lösung eines zweifach-vanadins. Salzes mit Schwefelammonium und dann mit einer Säure, so wird nur ein Theil des Vanadins als Schwefelmetall gefällt; die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit ist blau von reducirtem Oxyd. Erhitzt man ein vanadins. Alkali im Wasserstoffstrom zum Glühen, so wird nicht die ganze Menge der Vanadinsäure in das schwarze, in Säuren unlösliche Suboxyd VO verwandelt, sofern beim Behandeln mit verdünnter Essigsäure

(1) N. Jahrb. Pharm. VI, 1; Chem. Centr. 1856, 839. — (2) Aus dem Polytechn. Centralbl. 1856, 356 in Chem. Centr. 1856, 286. — (3) Chem. Soc. Qu. J. IX, 202; J. pr. Chem. LXX, 213. — (4) Wien. Acad. Ber. XXI, 333; J. pr. Chem. LXIX, 385.

Vanadium.

nur ein Theil ungelöst bleibt und die Lösung von dem Oxyd VO_2 schwach blau gefärbt ist. Vollständiger ist die Reduction, wenn das entwässerte vanadins. Alkali im gepulverten Zustande mit Kohle gemengt und im Wasserstoffstrom geglüht wird, allein die Masse haftet zu fest an dem Porcellan, so dafs ein Verlust nicht zu vermeiden ist. Eine mit Quecksilberchlorid vermischte Auflösung eines zweifach-vanadins. Salzes giebt auf Zusatz von Ammoniak einen gelben, sehr voluminösen Niederschlag, der zwar beim Waschen mit Alkohol ein farbloses, aber dennoch etwas Vanadin enthaltendes Filtrat giebt. Dasselbe tritt beim Fällen des vanadins. Salzes mit salpeters. Quecksilberoxydul und Waschen mit einer verdünnten Lösung des letzteren ein. Auch durch salpeters. Silberoxyd wird die Vanadinsäure ziemlich vollständig gefällt; der purpurrothe Niederschlag ist in Alkohol unlöslich. Der mit Quecksilbersalzen erhaltene Niederschlag hinterläfst eine um mehrere Procente zu geringe Menge von Vanadinsäure. Als geeignet für analytische Bestimmungen hebt Hauer hervor : die Unlöslichkeit des einfach- oder zweifach-vanadins. Ammoniaks in einer Lösung von Salmiak oder Alkohol, die Unlöslichkeit des zweifach-vanadins. Natrons in Alkohol, und endlich die Zerlegung solcher vanadins. Salze, deren Base mit Kohlensäure im Wasser ein unlösliches Salz bildet, durch Schmelzen mit kohlens. Alkali. Die Fällung des vanadins. Natrons durch starken Alkohol ist zwar vollständig, der Niederschlag setzt sich aber so fest an die Gefäfsmündung an, dafs er nur schwierig wegzuwaschen ist.

Zink.

M. Schaffner (1) beschreibt das auf der Hütte von Moresnet (Altenberg) befolgte Verfahren zur volumetrischen Bestimmung des Zinks in Zinkerzen. Man löst etwa 1 Grm.

(1) Dingl. pol. J. CXL, 114; CXLIII, 263; J. pharm. [3] XXIX, 205; XXXI, 70; Chem. Centr. 1857, 276.

des Zinkerzes in Königswasser, neutralisirt mit Ammoniak und fügt dann einen Ueberschufs einer aus 3 Th. Ammoniak und 1 Th. kohlens. Ammoniak bestehenden Mischung zu, erhitzt und filtrirt. Dem Filtrat fügt man 3 bis 4 Tropfen Eisenchlorid und dann eine vorher auf reines Zink titrirte Lösung von Schwefelnatrium zu, bis das ausgeschiedene Eisenoxydhydrat durch Bildung von Schwefeleisen schwarz geworden ist. Von dem verbrauchten Schwefelnatrium ist der (durch Vorversuche ermittelte) Antheil abzuziehen, welcher zur Erzeugung des Schwefeleisens erforderlich ist.

Wismuth.

J. Löwe (1) empfiehlt das chroms. Wismuthoxyd $BiO_3, 2 CrO_3$ (vgl. S. 392) als quantitative Bestimmungsform. Das Salz ist in Wasser unlöslich, aber löslich in Säuren, weshalb bei der Fällung freie Säure möglichst vermieden werden mufs. Man giefst die Wismuthlösung am besten in die des sauren chroms. Kali's, in der Art, dafs von letzterer ein kleiner Ueberschufs bleibt. — Da das chroms. Cadmiumoxyd löslich ist, so läfst sich dieses Verhalten auch zur Trennung des Wismuths vom Cadmium benutzen.

Nach W. Pearson's (2) (jedoch nicht durch eine Analyse unterstützter) Angabe hat das chroms. Wismuthoxyd, welches man beim Fällen von Wismuthoxydsalz mit saurem chroms. Kali erhält, die Formel BiO_3, CrO_3 und ist nahezu unlöslich in Wasser, Essigsäure, Salpetersäure von 1,03 spec. Gew. und in Kalilauge. Da Baryt- und Bleioxydsalze durch saures chroms. Kali ebenfalls gefällt werden, so empfiehlt Pearson in solchen Fällen, wo das Wismuthoxyd allein bestimmt werden soll, die vorherige Entfernung des Baryts und Bleioxyds mit verdünnter Schwefelsäure; wenn das Gewicht letzterer Basen ebenfalls zu ermitteln ist, so sei die schwach mit Salpetersäure angesäuerte Lösung mit saurem chroms. Kali zu fällen, wo der Baryt

(1) J. pr. Chem. LXVII, 464. 469; Chem. Centr. 1856, 734. — (2) Phil. Mag. [4] XI, 204; im Ausz. J. pr. Chem LXVIII, 255.

in Lösung bleibe; chroms. Bleioxyd und Wismuthoxyd werden durch Behandlung mit Kalilauge von 1,33 spec. Gew. getrennt. Zur genauen Scheidung von Bleioxyd und Wismuthoxyd sei die Lösung beider mit Oxalsäure zu übersättigen und nach dem Erhitzen zum Sieden das vollständig ausgefällte oxals. Bleioxyd abzufiltriren. Zur Trennung des Cadmiums vom Wismuth empfiehlt Pearson, wie J. Löwe, die Anwendung des sauren chroms. Kali's. — Nach der Annahme Pearson's, dafs sich Wismuthoxyd als salpeters. Salz mit saurem chroms. Kali nach der Gleichung : $2\ (BiO_3, NO_5) + KO, 2\ CrO_3 = 2\ (BiO_3, CrO_3) + KO, NO_5 + NO_5$ umsetze, erfordern 2 Aeq. (= 416) Wismuthmetall 1 Aeq. (= 148,6) saures chroms. Kali, 100 Metall also 35,72 chroms. Kali. Als Mittel seiner Versuche giebt Pearson an, dafs 100 Wismuth 71,35 chroms. Kali erforderten, woraus sich ergiebt, dafs das niederfallende chroms. Wismuthoxyd nach der Formel $BiO_3, 2\ CrO_3$, wie auch Löwe gefunden hat, zusammengesetzt ist. Zur volumetrischen Bestimmung des Wismuths bedient sich Pearson dreier Normallösungen, nämlich von

Wismuth.

7,135 Th. chroms. Kali in 1000 Wasser, entsprechend 10 Th. Wismuth
0,7135 „ „ „ „ 1000 „ „ 1 „ „
0,07135 „ „ „ „ 1000 „ „ 0,1 „ „

Man fügt die Lösung des chroms. Kali's zu der heifsen Wismuthlösung, bis kein chroms. Wismuthoxyd mehr niederfällt und die überstehende Flüssigkeit eine gelbe Färbung zeigt. Enthält die Lösung des Wismuths gleichzeitig färbende Metallsalze, so wird die Gelbfärbung der Flüssigkeit schwieriger erkennbar; man soll dann das Ende der Probe daran erkennen, dafs ein Tropfen der Flüssigkeit einen Niederschlag mit etwas Wismuthlösung erzeugt, welche man tropfenweise auf einer Porcellanfläche ausgebreitet hat.

Antimon. Blei.

A. Levol (1) theilt die Resultate einiger Versuche

(1) Ann. ch. phys. [3] XLVI, 472; Dingl. pol. J. CXL, 362; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 418; Chem. Gaz. 1856, 353.

Antimon. Blei.

mit über die Anwendbarkeit der Cyanverbindungen der Alkalimetalle beim Probiren von Antimon- und Bleierzen. Die günstigsten Resultate wurden beim Erhitzen von 100 Bleiglanz mit 100 wasserfreiem Ferrocyankalium und 50 Cyankalium in eisernen Tiegeln bis zur dunkeln Rothgluth erhalten. Zinkhaltige Bleierze geben einen Verlust an Blei durch sich verflüchtigendes Zink, und antimonhaltige liefern ein stark antimonhaltiges Blei. 100 Schwefelantimon, 200 Blutlaugensalz und 50 Cyankalium gaben sehr nahe den ganzen (72 statt 72,77) Antimongehalt.

Nach A. Vogel d. j. (1) enthält das aus einer salpetersäurehaltigen Lösung gefällte schwefels. Bleioxyd stets Salpetersäure; das aus einer zinkhaltigen, mit Schwefelsäure angesäuerten Bleilösung gefällte Schwefelblei enthalte stets Schwefelzink.

Kupfer.

J. Löwenthal giebt an (2), man könne nach folgendem Verfahren noch sehr leicht 0,00001 Grm. Blei und 0,000025 Grm. Kupfer neben bedeutenden Mengen anderer Metalle nachweisen. Man verdampft die Lösung des zu untersuchenden Körpers zur Trockene, digerirt den Rückstand mit etwa 10 bis 15 Grm. concentrirter Schwefelsäure einige Stunden und läfst auf die erkaltete und klar abgegossene Lösung 5 bis 8 Tropfen concentrirter Salzsäure ohne umzuschütteln füllen. Bei Gegenwart von Blei oder Kupfer entsteht nach einigen Minuten eine Trübung, welche bei Blei stets weifs, bei Anwesenheit einer etwas gröfseren Menge von Kupfer gelbbraun ist.

Th. Fleitmann (3) fällt zur Bestimmung des Kupfers die von Salpetersäure, Antimon oder Arsen freie Lösung dieses Metalls mit reinem metallischem Zink, entfernt das überschüssige Zink durch Digeriren mit verdünnter Schwe-

(1) Aus N. Repert. Pharm. V, 289 in Chem. Centr. 1856, 784. — (2) J. pr. Chem. LXVII, 378; Chem. Centr. 1856, 512. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCVIII, 141; Dingl. pol. J. CXL, 366; im Ausz. J. pr. Chem. LXVIII, 127; Chem. Centr. 1856, 495; Chem. Gaz. 1856, 211.

felsäure, süfst den Kupferniederschlag, wenn Eisen zugegen war, mit gekochtem Wasser aus und löst ihn in einer sauren Lösung von Eisenchlorid. Die Auflösung des Kupfers geschieht sehr rasch, fast augenblicklich, und liefert das doppelte Aequivalent Eisenoxydul, welches mit übermangans. Kali volumetrisch bestimmt wird. Lösungen, bei welchen ein Salpetersäuregehalt die Fällung erschweren würde, übersättigt man mit Ammoniak, filtrirt etwa ausgeschiedenes Eisen-, Blei- oder Wismuthoxyd ab, und fällt das Kupfer in der ammoniakalischen Lösung mittelst fein geraspelten oder geschabten Zinks. In der Wärme geschieht die Ausfällung rasch und ist bei nickelfreien Lösungen an dem Verschwinden der blauen Farbe zu erkennen. Das gefällte Kupfer wird zuerst mit Wasser gewaschen, dann mit Schwefelsäure vom Zink befreit und schliefslich wie oben verfahren. Ist Arsen zugegen, so kann dieses, nach vorheriger Verwandlung in Arsensäure, als arsens. Ammoniak-Magnesia ausgefällt und das Kupfer im Filtrat wie angegeben ermittelt werden.

Silber.

F. Pisani (1) gründet auf die Thatsache, dafs sich Jodstärke mit salpeters. Silberoxyd unmittelbar, unter Bildung von Jodsilber und wahrscheinlich von jods. Silberoxyd, entfärbt, eine volumetrische Bestimmung des Silbers. Als Normalflüssigkeit dient lösliche Jodstärke, deren Jodgehalt approximativ in der Art ermittelt ist, dafs man in die wässerige Lösung von 1 Grm. derselben aus einer in $^1/_{10}$ CC. graduirten Burette eine titrirte (0,005 Grm. Silber im CC. enthaltende) Lösung von salpeters. Silber bis zur völligen Entfärbung giefst. Aus dem verbrauchten Silber wird der Jodgehalt berechnet. Bei einem Gehalt von 4 pC. z. B. enthalten 5 Grm. Jodstärke, in 1 Liter Wasser gelöst, 0,200 Grm. Jod = 0,171 Grm. Silber; jeder CC. entspricht 0,000171 Grm. Silber. Zur genaueren Er-

(1) Ann. min. [5] X, 83.

Silber. mittelung des Gehalts fügt man zu 1 oder 2 CC. der (0,005 Grm. Silber im CC. enthaltenden) Silberlösung etwas gepulverten kohlens. Kalk, um die Flüssigkeit stets neutral zu erhalten, und alsdann aus einer in ½ CC. getheilten Burette die normale Lösung der Jodstärke. Im Anfang entfärbt sich dieselbe rasch und wird hell zeisiggelb, gegen Ende der Operation wird sie plötzlich und deutlich braun; man hört mit dem Zusatz auf, sowie die Farbe blaugrün ist. Angenommen, man habe im Mittel mehrerer Versuche auf 0,010 Grm. Silber 56 CC. verbraucht, so erfordert eine Flüssigkeit, die 0,001 Grm. Silber enthält, 5,6 CC., oder jeder CC. ist = 0,00017 Silber. Ein Fehler von ½ CC. ist dann fast ohne Einflufs. Der kohlens. Kalk läfst, aufser dafs er die freie Salpetersäure sättigt, auch den Farbenübergang deutlicher erkennen. Zur Analyse einer Legirung von Silber und Kupfer löst man 0,500 Grm. in reiner Salpetersäure, verdünnt auf 100 CC., um die Farbe des Kupfers zu schwächen, sättigt 5 CC. dieser Lösung mit kohlens. Kalk und setzt Jodstärke zu bis zum Auftreten der Färbung. Es läfst sich so der Silbergehalt durch mehrmalige Wiederholung des Versuchs auf $^{2}/_{1000}$ genau bestimmen. Oder man ermittelt sehr annähernd den Silbergehalt zuerst in nur 2 CC. der Lösung, fällt dann aus 50 CC. derselben mit titrirter Chlornatriumlösung den gröfsten Theil (etwa 99 pC.) des Silbers, filtrirt (da das Chlorsilber ebenfalls entfärbend wirkt) und titrirt dann den Rest des Silbers mittelst Jodstärke. Wenn die zu bestimmende Silbermenge 0,020 Grm. überschreitet, ist es stets besser, den gröfseren Theil als Chlorsilber mittelst Chlornatrium auszufällen und dann den Rest volumetrisch durch Jodstärke zu ermitteln. — Zur Bestimmung des Silbers im Bleiglanz werden davon, je nach dem Gehalt, 10 bis 50 Grm. mit Salpetersäure behandelt, das schwefels. Bleioxyd abfiltrirt und die Lösung mit chlorfreiem kohlens. Kalk gesättigt. Im Fall hierbei ein Niederschlag entsteht, so filtrirt man nochmals, versetzt mit etwas kohlens. Kalk und titrirt nun mit Jodstärke bis

Silber.

zum Auftreten der blaugrünen oder auch violetten Färbung. Mit käuflichem Blei (1 bis 10 Grm.) verfährt man in gleicher Weise. Bei Analysen von silberhaltigen Bleierzen ist es vortheilhaft, um den Gehalt nicht zu hoch zu finden, eine verdünntere Normallösung anzuwenden, von welcher 1 CC. etwa $^1/_{10}$ Milligrm. Silber entspricht. Da $^1/_2$ CC. der Normallösung 50 bis 100 CC. Flüssigkeit noch deutlich färbt, aber nicht ein gröſseres Flüssigkeitsvolum, so ist es gut, beträchtlichere Mengen Flüssigkeit theilweise zu verdampfen. Man hat sich zu überzeugen, ob die auf Silber zu prüfende Substanz frei von Quecksilber ist, da dessen Salze auf die Jodstärke wie die Silbersalze wirken. Auch als Reaction auf Silbersalze läſst sich die Jodstärke benutzen, da man damit noch $^2/_{100}$ Milligrm. und weniger Silber erkennen kann. Um es bei Gegenwart von Kupfer nachzuweisen, taucht man ein mit Stärkekleister getränktes Papier in wässerige Jodlösung und dann in die Kupferlösung. Enthält letztere Silber, so verschwindet die blaue Farbe des Papiers.

Um mittelst dieses Verfahrens Chlor zu bestimmen, fällt man die lösliche Chlorverbindung mit einer bekannten überschüssigen Menge von salpeters. Silberoxyd, säuert mit Salpetersäure an, erwärmt und filtrirt. Im Filtrat bestimmt man den Ueberschuſs des angewendeten Silbers mittelst Jodstärke, findet so durch Differenz die mit dem Chlor verbundene Menge Silber und folglich die Chlormenge selbst. Pisani giebt an, in dieser Weise 0,001 Grm. Chlor auf $^1/_{10}$ Milligrm. genau ermittelt zu haben. Es lasse sich dieses Verfahren zur Bestimmung des Chlors in Mineralwassern und in allen den Fällen anwenden, wo das Chlor in zu geringer Menge zugegen sei, um es durch die Wage bestimmen zu können.

B. Hambly (1) hat durch Versuche den Verlust er-

(1) Chem. Gaz. 1856, 185; Dingl. pol. J. CXLI, 114; Chem. Centr. 1856, 509.

mittelt, welchen das Silber beim Cupelliren (1) verschiedener Mengen dieses Metalls nach einem und demselben Verhältnifs und mit steigenden Mengen von Blei gemischt erleidet. Er findet, dafs der Silberverlust zunimmt in dem Mafse, als bei constantem Verhältnifs an Blei die Menge des Silbers kleiner ist, und dafs, wie schon bekannt, der Silberverlust auch mit der Zunahme des Verhältnisses an Blei gröfser ist.

Organische Analyse.

Sonnenschein (2) wendet bei organischen Analysen Pfropfen an, aus durchbohrten Cylindern von vulkanisirtem Caoutchouc gefertigt, welche sehr dauerhaft, vollkommen schliefsend und nicht hygroscopisch sind.

Erkennung stickstoffhaltiger Substanzen.

Vogel und Reischauer (3) haben beobachtet, dafs stickstoffhaltige Verbindungen, wie Horngebilde, Leim, Chondrin, Chitin, eiweifsartige Stoffe, organische Basen, die Löthrohrflamme in der Art färben, dafs der Saum um einen röthlichen Kern deutlich grün wird, wenn man auf diese Körper die Spitze einer scharf geblasenen Flamme leitet. Im Dunkeln bemerke man dieses Grün auch an der rothen Flamme des Cyans, beim Verbrennen von Ammoniak und beim Einleiten von Stickstoffoxydgas in eine Flamme.

Prüfung des Essigs.

E. Ch. Nicholson und D. S. Price (4) finden, dafs die Stärke der Essigsäure volumetrisch mittelst eines Alkali's oder eines kohlens. Alkali's aus dem Grunde nicht genau ermittelt werden könne, sofern das neutrale essigs. Alkali eine stark alkalische Reaction zeige und häufig die Flüssigkeit auch gefärbt sei. — Alex. Müller (5), welcher die Färbung der Flüssigkeit für das bedeutendste Hinder-

(1) Hambley hat auch Versuche über zweckmäfsiges Material zu Capellen, durch Mischen von Thon, Sand u. a. ausgeführt, die indessen nicht zu befriedigendem Abschlufs kamen; vgl. Chem. Gaz. 1856, 97; Chem. Centr. 1856, 589. — (2) J. pr. Chem. LXVII, 158. — (3) Aus N. Repert. Pharm. V, 153 in Chem. Centr. 1856, 559; J. pharm. [3] XXX, 79; Chem. Gaz. 1856, 355; Instit. 1857, 81. — (4) Chem Gaz. 1856, 30; Dingl. pol. J. CXXXIX, 441; J. pr. Chem. LXVII, 502. — (5) Dingl. pol. J. CXLII, 49.

Prüfung des Essigs.

nifs hält, versetzt den zu prüfenden gefärbten Fruchtessig oder rohen Holzessig in einem Kolben mit einigen Tropfen Salmiaklösung und verschliefst alsdann letzteren mit einem Kork, dessen eine Durchbohrung ein rechtwinkelig gebogenes, an der äufseren Mündung mit Reagenspapier ausgekleidetes Röhrchen trägt, während in die andere eine in die Flüssigkeit tauchende Trichterröhre eingepafst ist. Unter Erwärmung läfst man die titrirte Aetznatronflüssigkeit so lange durch das Trichterrohr einfliefsen, bis das Reagenspapier eine alkalische Reaction anzeigt. Durch einen Controlversuch mit der Salmiaklösung lasse sich, wenn überhaupt nöthig, der Mehrverbrauch des titrirten Alkali's bestimmen und in Abzug bringen.

Otto (1) zeigt, dafs man sowohl bei Anwendung von verdünntem Ammoniak wie von kohlens. Natron als acetometrischer Flüssigkeit Resultate erhalte, welche sehr nahe mit den durch kohlens. Baryt gewonnenen übereinstimmen. Eine Lösung von 27 Grm. krystallisirten essigs. Natrons zu 100 Grm. Flüssigkeit (also 10 pC. Essigsäure enthaltend) reagirt zwar auf geröthetes Lackmuspapier alkalisch, wird aber durch 2 CC. Essig von 4,5 pC. Säuregehalt völlig neutral, durch 1 CC. Essig mehr blaues Lackmuspapier deutlich röthend. Da 2 CC. Essig von 4,5 pC. noch nicht völlig 0,1 Grm. Essigsäure enthalten, so kann der Fehler, welcher bei Ermittelung des Säuregehalts eines 10procentigen Essigs durch kohlens. Natron oder Natron aus der alkalischen Reaction des essigs. Natrons resultirt, höchstens $^1/_{10}$ pC. betragen und ist sicher kleiner, da meistens ein wenig zu viel Natron zugefügt wird. Eine heifs bereitete und heifse Lösung, welche 50 pC. essigs. Natron (entsprechend 18,7 pC. Essigsäure) enthält, wird durch 2 CC. Essig von 9 pC. neutral, durch 1 CC. Essig mehr deutlich sauer.

(1) Ann. Ch. Pharm. CII, 69; Dingl. pol. J. CXLIV, 450; Chem. Gaz. 1857, 258.

Prüfung des Essigs.

H. Fleck (1) empfiehlt als acidimetrische Flüssigkeit zur Prüfung des Essigs auf seinen Gehalt das Kalkwasser. Er beschreibt eine eigens für diese Probe bestimmte calibrirte Röhre.

Aufsuchung giftiger organischer Basen.

Die in neuerer Zeit sich häufenden Fälle von Vergiftungen mit organischen Basen, insbesondere mit Strychnin, haben eine Anzahl von berufenen wie unberufenen »Sachverständigen« zu Vorschlägen und Bemerkungen über die Ausmittelung dieser Körper in gerichtlicher Beziehung veranlafst, aus welchen wir das Wichtigere hervorheben.

Fr. J. Otto (2) findet die Methode von Stas (3) zur Ausmittelung flüchtiger organischer Basen eben so gut anwendbar für die nichtflüchtigen. Man kann entweder genau so wie bei flüchtigen Basen verfahren (nämlich die Aetherlösung der nichtflüchtigen Base mit schwefelsäurehaltigem Wasser schütteln u. s. w.), oder besser man läfst die Aetherlösung verdunsten, löst die zurückbleibende unreine Base in wenig schwefelsäurehaltigem Wasser und schüttelt diese Lösung wiederholt mit Aether. Fügt man nun kohlens. Natron im Ueberschufs zu und behandelt mit Aether, so bleibt die Base nach dem Verdunsten des Aethers sehr rein, zum grofsen Theil krystallinisch zurück. Die Unlöslichkeit der schwefels. Salze der Basen in Aether ermöglicht die Entfernung solcher Beimengungen, welche die Reactionen der reinen Base trüben können. Eine nach dem Verfahren von Stas aus einer strychninhaltigen Speise erhaltene ätherische Lösung der Base hinterläfst einen Rückstand, der mit concentrirter Schwefelsäure sich bräunt und die Reaction mit chroms. Kali nicht vollkommen deutlich zeigt. Fügt man dann etwas Wasser zu und führt man den angegebenen Reinigungsprocefs aus, so finden sich im Rückstande vom Verdampfen der Aetherlösung krystallinische

(1) Aus dem Polytechn. Centralbl. 1855, 1023 in Arch. Pharm. [2] LXXXV, 193. — (2) In der S. 748 angef. Abhandl. — (3) Jahresber. f. 1851, 640.

Flitter der Base, mit welchen die Reaction mit Schwefelsäure und chroms. Kali in gröfster Schönheit zu erhalten ist.

Aufsuchung giftiger organischer Basen.

Bei Untersuchung einer strychninhaltigen Speise digerire man mit starkem Weingeist unter Zusatz von Oxalsäure oder Weinsäure, filtrire, verdampfe den Auszug, filtrire die nunmehr wässerige Flüssigkeit, wenn nöthig nach Zusatz von etwas Wasser, von ausgeschiedenem Fett, Harz u. s. w. ab, verdampfe wieder, ziehe den Rückstand mit kaltem absolutem Alkohol aus, verdampfe und nehme den Rückstand in wenig Wasser auf. Anstatt nun aus dieser Lösung die Base durch ein Alkali unmittelbar abzuscheiden und in Aether überzuführen, schüttele man die Lösung zuerst wiederholt mit Aether, so lange derselbe noch gefärbt wird und beim Verdunsten einen Rückstand hinterläfst, dann erst gebe man kohlens. Natron zu und löse die Base durch Aether. Sie bleibt dann beim Verdampfen dieser Aetherlösung sehr rein zurück (1).

Zur Auffindung des insbesondere im krystallinischen Zustande in Aether schwerlöslichen, aber in ätzendem Alkali leicht löslichen Morphins ist es rathsam, die mit kohlens. oder zweifach-kohlens. Natron versetzte Lösung, welche das Morphinsalz enthalten kann, sogleich nach dem Zusatz des Natronsalzes mit Aether zu schütteln, die Aetherlösung bald klar abzugiefsen und zu verdampfen. Nach Polstorf's Beobachtung löst alkoholhaltiger Aether das Morphin reichlicher, als reiner. Zur Nachweisung eines in die alkalische Flüssigkeit übergegangenen Morphingehalts (was leichter bei Anwendung von ätzendem Natron stattfindet) vermischt man dieselbe mit etwas concentrirter Salmiaklösung, wo sich beim Stehen in einem offenen Gefäfs Morphinkrystalle ausscheiden.

(1) R. E. Ahlers (Arch. Pharm. [2] LXXXVI, 282; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VI, 272) macht denselben Vorschlag.

Aufsuchung giftiger organischer Basen.

Zur weiteren Prüfung der Basen verfährt man nach Otto in folgender Weise. Nach dem Verdunsten der Aetherlösung der nichtflüchtigen Basen, zuletzt in gelinder Wärme, bleibt häufig oben im Schälchen ein Ring von gelber, amorpher, nicht völlig reiner Base zurück, darunter aber reinere, mehr oder weniger deutlich krystallisirte. In den relativ gröfsten Krystallen tritt das Narcotin auf, das beim Vorhandensein von Opium erhalten wird. Das Strychnin zeigt sich in kleinen vereinzelten Krystallblättchen, ähnlich das Morphin. Das Veratrin erscheint pulverig oder nur harzartig, das Colchicin stets harzartig. Mit einzelnen mit der Spitze eines Federmessers abgelösten Partikelchen der möglichst reinen Base nimmt man nun die Reactionen auf die verschiedenen Basen vor, zur Erkennung characteristischer Färbungen in Porcellanschälchen, zur Bildung von Niederschlägen in auf eine dunkle Unterlage gestellten Uhrgläsern. Hat man keine Vermuthung über die Natur der vorhandenen Base, so bringt man ein Körnchen in ein paar Tropfen Schwefelsäure und erwärmt; rothe Färbung deutet auf Veratrin. Ein Körnchen löst man kalt in concentrirter Schwefelsäure und prüft mit einem Stückchen chroms. Kali's auf Strychnin. Ein Körnchen bringt man in einige Tropfen Jodsäurelösung; gelbe Färbung und Geruch nach Jod deuten auf Morphin; auf Zusatz von etwas Stärkekleister entsteht dann blaue Jodstärke. Durch Auflösen eines Körnchens in Wasser, dem eine Spur Salzsäure zugesetzt ist, und Zusatz von verdünnter neutraler Eisenchloridlösung mittelst eines Glasstabes erhält man mehr oder weniger rein die blaue, Morphin anzeigende Färbung. Ein Körnchen wird mit einigen Tropfen concentrirter Salpetersäure vermischt; violette Färbung deutet auf Colchicin. Brucin färbt mäfsig concentrirte Salpetersäure roth, auf Zusatz von etwas Zinnchlorür prächtig blau oder violett. Concentrirte, mit einer Spur Salpetersäure versetzte Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen mit Narcotin dunkelroth; aufserdem ist das Narcotin durch die Unlöslichkeit in essig-

Aufsuchung giftiger organischer Basen.

säurehaltigem Wasser characterisirt. Ist die Base erkannt worden, so werden mit dem Rest die weiteren Reactionen angestellt. Man löst in schwefelsäure- oder salzsäurehaltigem Wasser und prüft diese Lösung mit Gerbstoff, Goldchlorid, Platinchlorid, Schwefelcyankalium u. s. w. Bei ausreichender Menge kann man damit auch Versuche an Thieren anstellen. — Flüchtige Basen, wie Coniin und Nicotin, werden an dem flüssigen Zustand und an dem Geruch erkannt, der durch Säuren verschwindet. Nicotin ist löslicher in Wasser als Coniin. Zur Reaction auf Strychnin empfiehlt Otto vorzugsweise das saure chroms. Kali, das in Stücken und in einer der vorhandenen Base entsprechenden Menge genommen werden soll. Brechweinstein verhindert durch seinen Weinsäuregehalt die Strychninreaction; allein in der nach dem Verfahren von Stas dargestellten Base kann keine Weinsäure vorhanden sein, weshalb die durch Sicherer vorgeschlagene und in ungeübten Händen stets bedenkliche Behandlung des Strychnins mit concentrirter Schwefelsäure überflüssig ist.

C. W. Bingley (1) giebt an, dafs die das Strychnin characterisirende Reaction nicht nur durch viel Brechweinstein, sondern auch durch Antimonchlorür unterdrückt werde (2).

Nach W. Copney's (3) Versuchen läfst sich noch

(1) Chem. Gaz. 1856, 229; J. pr. Chem. LXIX, 314. — (2) Gorup-Besanez (Handwörterbuch d. Chem., 2. Aufl., I, 468) hat nachgewiesen, dafs ein Zusatz von Brechweinstein, Weinsäure oder Weinstein zu *reinem Strychnin* die Reaction mit chroms. Kali und Schwefelsäure so wenig beeinträchtigt, dafs sie erst bei 60 Th. Brechweinstein auf 1 Th. der Base undeutlicher wird; dafs dieselbe jedoch nicht eintritt, wenn, statt des reinen Strychnins, salpeters. Strychnin genommen wird. Bei Anwendung von Bleihyperoxyd und Schwefelsäure erhält man indessen auch mit salpeters. Strychnin bei Anwesenheit von weinsauren Salzen die reiche blaue, in Violett übergehende Färbung vollkommen deutlich. — (3) Pharm. J. Trans. XVI, 23; im Ausz. Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VI, 80.

Aufsuchung giftiger organischer Basen.

$\frac{1}{500000}$ Gran Strychnin mittelst chroms. Kali und Schwefelsäure, oder nach der Angabe von Letheby (1) in der Art nachweisen, dafs man die Substanz auf einem Platinblech in einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure löst, das Platinblech mit dem positiven Pol einer Zelle einer galvanischen Batterie in Verbindung setzt und in die Säure den in einen Platindraht endigenden negativen Pol eintauchen läfst, wo ebenfalls die purpurrothe Färbung auftritt. — Nach der Angabe von Horsley (2) wird aus einer Auflösung eines Strychnin- (und auch Brucin-)Salzes durch eine Lösung von 1 Th. saurem chroms. Kali in 14 Th. Wasser, vermischt mit 2 Vol. concentrirter Schwefelsäure, goldgelbes chroms. Strychnin (oder Brucin) so vollständig ausgefällt, dafs die überstehende Flüssigkeit kaum noch bitter schmeckt. Der Strychnin-Niederschlag zeigt beim Anrühren mit concentrirter Schwefelsäure die characteristische Färbung; das chroms. Brucin wird dagegen nur orangeroth und ist viel löslicher (3).

W. Bird Herapath (4) empfiehlt zur Aufsuchung des Strychnins die Umwandlung desselben in Jodstrychnin (5). Man wendet als Lösungsmittel eine Mischung von 1 Th. Weingeist und 3 Th. Wasser an, fügt möglichst wenig Jodtinctur zu und erhitzt kurze Zeit. Beim Erkalten oder freiwilligen Verdunsten setzen sich die mittelst des polarisirenden Mikroscops leicht erkennbaren Krystalle von Jodstrychnin ab. In reinen Lösungen sei noch $\frac{1}{10000}$ eines Grans Strychnin auf diesem Wege zu erkennen.

(1) Pharm. J. Trans. XVI, 10. — (2) Pharm. J. Trans. XVI, 177; Sill. Am. J. [2] XXII, 413; Instit. 1856, 463. — (3) Horsley (Pharm. J. Trans. XVI, 179) empfiehlt auch zur Reindarstellung des Strychnins, ohne Anwendung von Alkohol, die essigs. Auflösung der rohen in gewöhnlicher Weise erhaltenen Base mit chroms. Kali zu versetzen, wo nur das Strychnin niederfalle, wenn die Flüssigkeit hinreichend angesäuert sei. Durch Digestion mit Ammoniak scheide sich aus dem chroms. Strychnin die Base rein aus. — (4) Chem. Gaz. 1856, 394; Phil. Mag. [4] XIII, 197; J. pr. Chem. LXX, 248. — (5) Jahresber. f. 1855, 568.

Aufsuchung giftiger organischer Basen.

St. Macadam (1) verfährt zur Aufsuchung von Strychnin in folgender Weise. Die zerkleinerte thierische Materie wird mit einer verdünnten Auflösung von Oxalsäure 24 Stunden lang in der Kälte behandelt, das Ganze durch Muslin filtrirt, mit Wasser gut ausgewaschen, die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und noch warm von coagulirter eiweifsartiger Materie abfiltrirt. Man versetzt nun das Filtrat mit Thierkohle, schüttelt öfters um, decantirt nach 24 Stunden die überstehende Flüssigkeit und wascht die Kohle auf einem Filter mit kaltem Wasser gut aus. Die an der Luft getrocknete Kohle wird sodann mit Alkohol 2 Stunden lang nahe zum Sieden erhitzt und das Filtrat in dem Wasserbad zur Trockene verdampft. Der Rückstand ist in der Regel unmittelbar zur Prüfung auf Strychnin geeignet, andernfalls ist der Procefs nach Zusatz einiger Tropfen Oxalsäurelösung mit der Thierkohle zu wiederholen. Macadam findet die S. 758 erwähnte, von Letheby angegebene Methode zur Nachweisung des Strychnins zwar sehr empfindlich, noch mehr aber Schwefelsäure und chroms. Kali. Er war so im Stande, die Base in dem Magen, den Muskeln, dem Blut und dem Harn eines durch eine nach und nach gegebene Dose von 36 Gran innerhalb 2 Stunden getödteten Pferdes, so wie in denselben Theilen eines durch $6^1/_3$ Gran Strychnin getödteten grofsen Hundes zu finden. Auch in den Eingeweiden, Muskeln, Lunge, Herz und Leber desselben seit mehreren Wochen eingescharrten Pferdes, so wie in dessen 3 Wochen an der Luft gelegenem Mageninhalt, Muskeln und dem Blut, so wie in dem Magen- und Eingeweideinhalt, dem Blut, Harn, Lunge, Leber, Milz Herz und Nieren (letztere fünf Organe zusammengenommen) zweier 4 Tage lang mit Brechweinstein behandelter und dann mit je 1 bis $1^1/_2$ Gran Strychnin vergifteter Hunde liefs sich das Gift (in dem Harn schon 9 Minuten nach der Vergiftung) mit Sicherheit nachweisen. Das gleiche gilt

(1) Pharm. J. Trans. XVI, 120. 160.

Aufsuchung giftiger organischer Basen.

für Magen- und Darminhalt, Muskeln (Leber, Milz, Lunge, Herz und Nieren), Blut und Harn einer mit $^1/_8$ Gran Strychnin und 2 Gran salzs. Morphin vergifteten Katze, und für Magen- und Darminhalt, Muskeln, Lunge, Leber, Herz einer mit $3^1/_2$ Gran Strychnin getödteten und erst nach 24 Tagen auf das Gift untersuchten Henne. Die faulenden Reste des vergifteten Thiers waren überdeckt mit lebenden Maden. Macadam fütterte einen Hund 14 Tage lang mit 28 Pfund Fleisch des oben erwähnten, mit Strychnin vergifteten Pferdes, ohne dafs Symptome der Strychninvergiftung eintraten; der Hund wurde sodann durch eine Dose von $1^1/_2$ Gran Strychnin und 3 Tropfen Coniin getödtet und 1) der Magen sammt Inhalt; 2) Duodenum und Inhalt; 3) die kleineren Eingeweide; 4) die Muskeln; 5) Lunge, Leber, Herz, Milz und Nieren; 6) das Blut und 7) die Blase mit dem spärlichen Harn untersucht und in einem jeden einzelnen der genannten Theile Strychnin gefunden, und zwar eine weit gröfsere Menge, als von der angewendeten tödtlichen Dose herrühren konnte. Bei einem mit nur $^1/_8$ Gran Strychnin vergifteten Hunde, dessen Tod erst nach etwa 12 Stunden erfolgte, fand Macadam das Gift 1) in dem Magen und den Eingeweiden; 2) in den Muskeln, Lunge, Leber, Milz, Nieren und Herz; 3) dem Blut und 4) in dem Harn. In den Knochen war es nicht mit Sicherheit nachzuweisen. Macadam untersuchte ferner die seit $3^1/_2$ Jahren beerdigten Ueberreste eines zuerst mit 4 Gran Strychnin vergifteten und dann durch einen Schlag getödteten Hundes. Er fand das Strychnin noch deutlich in einem mit Oxalsäure bereiteten Auszug der Knochen und in dem Holz des Sarges, dagegen nicht mit Bestimmtheit in dem Leichenwachs und den Haaren der erdigen Substanz in der Gegend des Magens und anderer Theile und in einer fettigen, am Boden des Sarges gelegenen Substanz.

Auch in dem Oxalsäure-Auszug der Knochen eines anderen ohne Sarg begrabenen und vor $2^1/_2$ Jahren mit Strychnin vergifteten Hundes war das Gift noch zu finden,

Aufsuchung giftiger organischer Basen.

dagegen nicht in den übrigen, aus erdiger Materie bestehenden Resten des Thiers. Macadam macht noch darauf aufmerksam, dafs gewisse, in England zur Vertilgung von Ungeziefer unter dem Namen »Hunter's *infallible vermin and insect destroyer*« und »Battle's *vermin killer*« verkaufte Pulver Strychnin enthalten. In den Ueberresten damit getödteter Hunde wurde die Base von ihm nachgewiesen.

M. Hall (1) giebt den Rath, in solchen Fällen, wo die chemischen Mittel zur Nachweisung des Strychnins nicht ausreichen, die fragliche Materie durch Frösche in der Art verschlucken zu lassen, dafs man sie in die geeignet vorbereitete Lösung hineinsetzt, um die eintretenden Wirkungen zu beobachten. Er theilt einige Versuche an Fröschen mit, wo noch $^1/_{400}$ Gran essigs. Strychnin in 6 Drachmen Wasser gelöst auf einen frisch gefangenen männlichen Frosch wirkte. J. B. Edwards (2) spricht sich ebenfalls für diese Art der Nachweisung aus.

Schlienkamp (3) beschreibt das Verhalten einiger organischer Basen, des Strychnins, Brucins, Veratrins, Morphins, Narcotins und Chinins gegen Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlor. Wir verweisen bezüglich der Einzelnheiten auf die Abhandlung.

G. C. Wittstein (4) giebt eine Zusammenstellung der unterscheidenden Eigenschaften des Santonins und Strychnins.

Prüfung der Milch.

Die schon im Jahresber. f. 1849, 127 u. 605 erwähnte Methode von Poggiale zur optischen und volumetrischen Prüfung der Milch ist nun in ausführlicher Abhandlung erschienen (5). Ueber die Milch, die Verfälschungen derselben und die Mittel, diese zu erkennen, haben auch

(1) Pharm. J. Trans. XV, 376; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 451. — (2) Pharm. J. Trans. XVI, 20. — (3) Arch. Pharm. [2] LXXXVI, 277; Chem. Centr. 1856, 458. — (4) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VI, 278. — (5) J. pharm. [3] XXX, 330.

A. Chevallier und O. Reveil (1) Mittheilungen gemacht.

Untersuchung des Harns.

E. Robiquet (2) beschreibt ein zur Untersuchung von diabetischem Harn besonders eingerichtetes und »Diabetometer« genanntes Saccharimeter von Soleil.

Bezüglich Pohl's saccharimetrischen Versuchen vgl. S. 167.

Prüfung des Krapps.

H. Hannes (3) ermittelt das Färbevermögen von Krapp oder Garancin durch Vergleichung der Farbenintensität der Auszüge gleicher Mengen der zu prüfenden Substanz mit verdünnten Lösungen von Aetzkali, kohlens. Kali und Ammoniak von bestimmtem Gehalt.

Apparate.

H. Sainte-Claire Deville's Apparate zur Hervorbringung sehr hoher Temperaturen wurden schon S. 315 f. besprochen. Ueber Gaslampen und Gasöfen zum Gebrauche in chemischen Laboratorien machte C. Böhm (4) Mittheilungen. Der Gasbrenner zum Kochen und Heizen mit Leuchtgas, welchen sich Elsner (5) in Hannover patentiren liefs, hat, wie Desaga (6) erinnert, dieselbe Construction, welche Letzterer nach Bunsen's Angaben schon früher ausführte. Luca (7) machte nochmals Mittheilungen über das von ihm schon früher (8) beschriebene Löthrohr. Eine Vorrichtung, zum Zweck der Analyse der Aschen organische Substanzen in dem durch einen Aspirator hervorgebrachten Luftstrom zu verbrennen, beschrieb Hlasiwetz (9).

(1) J. chim. méd. [4] II, 342; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VI, 390. — (2) Compt. rend. XLIII, 920. — (3) Dingl. pol. J. CXLII, 215; im Auss. Chem. Centr. 1856, 940. — (4) Wien. Acad. Ber. XIX, 374. — (5) Dingl. pol. J. CXLII, 210. — (6) Dingl. pol. J. CXLIII, 340. — (7) Cimento III, 422; aus dem Bull. de la Soc. d'Encouragement, Fevr. 1857, 80 in Dingl. pol. J. CXLIV, 123. — (8) Jahresber. f. 1854, 756. — (9) Ann. Ch. Pharm. XCVII, 244; Chem. Centr. 1856, 307.

Apparate.

Alexander Müller (1) besprach die Anwendung von Caoutchouc-Stopfbüchsen an Apparaten, die für Versuche mit Gasen dienen sollen, und eine Vorrichtung zur Auffangung electrolytisch entwickelter Gase. Continuirlich oder nach Belieben zeitweise wirkende Gasentwickelungsapparate wurden beschrieben von Schlagdenhauffen (2), speciell für Schwefelwasserstoffentwickelung bestimmte von Daubrawa (3) und Rissler (4). Hlasiwetz (5) beschrieb eine Vorrichtung zum Transportiren und Ueberfüllen gemessener Gasmengen.

Ueber ein Verfahren zum Calibriren der Quetschhahn-Buretten machte R. Arendt (6) Mittheilung, J. Löwe (7) über einen Apparat zum Waschen und Abscheiden trockener Destillationsproducte, ätherischer Oele, Aetherarten u. a., W. S. Clark (8) über eine selbst-wirkende Waschflasche.

Wasser verschiedener Seen.

Ueber die Zusammensetzung des Wassers des todten Meeres lagen bereits zahlreiche, aber nur selten in den Resultaten übereinstimmende Untersuchungen vor (9). Zu diesen sind jetzt noch gekommen Untersuchungen von F. Moldenhauer (10), welcher im Juni 1854, und von Boussingault (11), welcher im Frühjahr 1855 geschöpftes Wasser dieses Meeres analysirte. Dafs dieses Wasser weder

(1) J. pr. Chem. LXVII, 170. 173. — (2) J. pharm. [3] XXIX, 216. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 231; Dingl. pol. J. CXLIII, 202. — (4) J. pharm. [3] XXX, 219. — (5) Ann. Ch. Pharm. XCVII, 241. — (6) Chem. Centr. 1856, 865. — (7) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 116. — (8) Chem. Soc. Qu. J. IX, 200. — (9) Die seit 1847 bekannt gewordenen vgl. Jahresber. f. 1849, 612; f. 1852, 758. — (10) Ann. Ch. Pharm. XCVII, 357; Chem. Centr. 1856, 324. — (11) Ann. ch. phys. [3] XLVIII, 129; im Ausz. Compt. rend. XLII, 1230; Instit. 1856, 241; Chem. Centr. 1856, 656.

Wasser verschiedener Seen.

Jod noch Salpetersäure in nachweisbarer Menge enthält, hat namentlich Boussingault erörtert. Die in 100 Th. Wasser gefundenen Bestandtheile sind :

	Moldenhauer	Boussingault
Spec. Gew.	1,1160	1,194
Chlorkalium	2,3910	1,6110
Chlornatrium	2,9575	6,4964
Chlormagnesium	6,8121	10,7238
Chlorcalcium	1,4719	3,5592
Chlorammonium	—	0,0013
Chloraluminium	—	Spur
Brommagnesium	0,1838	0,3306
Schwefels. Kali	0,0627	—
„ Kalk	—	0,0424
Summe der festen Bestandtheile	13,8790	22,7697

H. M. Witt (1) hat, nach Versuchen mit kleinen Mengen der verschiedenen Wasser, Mittheilungen gemacht über das Wasser des *Urmia-See's* (für dieses wurde das spec. Gew. 1,18812 und für 1 Gallone 21856,5 Grains feste Bestandtheile gefunden) und mehrerer Salzsoolen und Mineralquellen an der türkisch-persischen Grenze in der Nähe des Ararats. Specieller untersuchte Abich (2) das Wasser des Urmia-See's (*A*; es sind darin auch Spuren von Brom enthalten); ferner das des *kaspischen Meeres*, bei Baku in 23 Fufs Tiefe (*B*) und bei Derbent in 6 Fufs Tiefe (*C*) geschöpft; und endlich das des *Van-* oder *Ardjisch-See's* (*D*) :

	A	B	C	D
Spec. Gew.	1,175	1,00845	1,00711	1,0157-1,0194
100 Wasser enthalten feste Bestandth.	22,07	1,32	1,25	1,73
100 Th. d. festen Bestandth. enthalten :				
Chlornatrium	86,37	64,33	60,79	46,54
Chlormagnesium	6,94	2,89	5,14	—
Chlorcalcium	0,27	—	—	—
Schwefels. Kalk	0,34	7,97	8,70	—
„ Magnesia	6,08	24,11	24,13	1,50
„ Natron	—	—	—	14,84
„ Kali	—	—	—	3,10
2 f. kohlens. Kalk	—	0,60 }	1,23	{ —
„ „ Magnesia	—	— }		{ 2,33
Kohlens. Natron	—	—	—	31,20
Thonerde u. Kieselerde	—	—	—	0,44

(1) Phil. Mag. [4] XI, 257; im Ausz. J. pr. Chem. LXVIII, 354. — (2) Aus Memoires de l'Acad. des sciences de Saint-Petersbourg VII in Jahrb. Miner. 1856, 694.

Wasser verschiedener Seen.

Das Wasser des *Starnberger See's* in Bayern giebt nach Mendius (1) von 1 Pfund = 16 Unzen nur 0,38535 Gran Abdampfrückstand; letzterer hat die procentische Zusammensetzung :

KO	NaO	CaO	MgO	Fe_2O_3	Cl	SO_3	PO_5	SiO_3	CO_2	Organ. Subst.
4,95	13,05	5,64	18,03	0,17	1,55	0,62	0,85	2,89	21,09	31,16

Das alkalisch schmeckende und reagirende Wasser vom *See Palic* zwischen Szegedin und Theresiopel im Banate (spec. Gew. 1,002) enthält nach C. v. Hauer (2) in 10000 Th. :

NaO,SO_3	NaCl	NaO,CO_2	FeO,CO_2	CaO,CO_2	MgO,CO_2	SiO_3	Summe
0,956	5,724	12,303	0,146	0,364	2,599	0,061	22,153.

Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Deutsche.

Liebig (3) untersuchte die Mineralwasser von *Kissingen*, und zwar *A* den Racoczy (darin sind auch Spuren von Jodnatrium, bors. Natron, schwefels. Strontian, Fluorcalcium, phosphors. Thonerde, kohlens. Manganoxydul, Arsen und organischer Materie enthalten), *B* den Pandur (darin sind auch Spuren derselben Substanzen enthalten) und *C* den Maxbrunnen (darin wurden auch Spuren von Jodnatrium, bors. Natron, phosphors. Thonerde und organischer Materie gefunden). In 100 Liter Wasser sind an Salzen (in der Ordnung, wie sie bei dem Abdampfen erhalten werden) in Grammen enthalten :

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 95. — (2) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt 1856, Nr. 2, 360. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCVIII, 145; im Ausz. Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 547; J. pr. Chem. LXIX, 28; Chem. Centr. 1856, 390.

Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Deutsche.

	A	B	C
Temperatur	10°,7	10°,7	9°,2
Spec. Gew.	1,00734	1,00660	1,00341
Kohlens. Eisenoxydul	3,158	2,771	Spur
Kohlens. Magnesia	1,704	4,479	7,302
Kohlens. Kalk	106,096	101,484	60,232
Phosphors. Kalk	0,561	0,522	0,413
Kieselerde	1,290	0,410	0,910
Schwefels. Kalk	88,937	80,044	13,811
Chlornatrium	582,205	552,071	228,193
Schwefels. Magnesia	58,839	59,777	25,060
Chlorkalium	28,690	24,140	14,850
Chlormagnesium	30,379	21,163	6,662
Bromnatrium	0,838	0,709	—
Salpeters. Natron	0,931	0,353	8,520
Chlorlithium	2,002	1,680	0,058
Ammoniak	0,091	0,384	0,085
Summe d. nichtflüchtigen Bestandth. *)	855,630	799,603	366,011
Directe Bestimmung	838,788	796,990	366,214

*) Das Ammoniak ist nicht mitgerechnet.

Gesammtvolum der freien und halbgebundenen Kohlensäure bei der Quellentemperatur und 760 ^{mm} Barometerstand :

| 130554^{cc} | 150550^{cc} | 130790^{cc} |

100 Vol. der im Wasser aufsteigenden Gase enthalten :

Kohlensäure	96,1	98,1	85,6
Sauerstoff	—	—	1,0
Stickstoff	3,9	1,9	13,4

Liebig (1) untersuchte ferner das Bitterwasser von *Mergentheim* an der Tauber (*A*; darin sind auch Spuren von Jodnatrium, bors. Natron, Ammoniak und phosphors. Thonerde enthalten), und die Mineralquellen zu *Neuhaus* bei Neustadt im Thale der fränkischen Saale, von diesen letzteren *B* die Bonifaciusquelle, *C* die Marienquelle, *D* die Elisabethenquelle, *E* die Hermannsquelle (in diesen vier Quellen sind auch Spuren von Bromnatrium, Jodnatrium, bors. Natron, Ammoniak, kohlens. Manganoxydul, phosphors. Thonerde und organischer Materie enthalten). 100 Liter

(1) Ann. Ch. Pharm. XCVIII, 350; im Ausz. J. pr. Chem. LXIX, 381; Chem. Centr. 1856, 350.

Wasser enthalten an Salzen (in der Ordnung wie sie beim Abdampfen erhalten werden) in Grammen :

Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Deutsche.

	A	B	C	D	E
Temperatur	11°	8°,8	8°,8	8°,6	8°,7
Spec. Gew.	1,00775	1,01547	1,01688	1,01045	1,01240
Kohlens. Eisenoxydul .	0,742	2,58	0,85	1,06	1,93
" Magnesia . .	18,544	2,50	42,58	30,78	25,67
" Kalk	71,069	108,89	104,00	97,30	98,27
Kieselerde	5,953	2,86	2,66	2,57	3,56
Schwefels. Kalk . . .	128,410	82,38	151,95	89,93	140,09
Chlornatrium	667,545	1477,15	1594,82	902,19	1208,06
Schwefels. Natron . .	286,368	—	—	—	—
" Magnesia . .	206,838	140,99	96,84	72,16	104,46
Chlorkalium	10,179	44,90	56,52	27,46	36,81
Bromnatrium	0,987	—	—	—	—
Chlorlithium	0,215	0,09	0,09	0,09	0,09
Summe d. festen Bestandth.	1396,850	1991,82	2151,26	1289,83	1714,48
Directe Bestimmung . .	1390,979	1989,08	2152,82	1274,88	1678,08

Gesammtvolum der freien und halbgebundenen Kohlensäure bei der Quellentemperatur und 760^{mm} Barometerstand :

29719^{cc}	124240^{cc}	133215^{cc}	112962^{cc}	114880^{cc}

100 Vol. des im Wasser aufsteigenden Gases enthalten (bei *B* und *C* auch Spuren von Sumpfgas und Schwefelwasserstoff) :

Kohlensäure	27,73	96,18	75,79
Stickstoff	71,83	3,82	24,21
Sauerstoff	0,44	Spur	Spur

Scherer (1) hat die Mineralquellen von *Brückenau* in Bayern untersucht, und in diesen auch Buttersäure, Propionsäure, Essigsäure (2) und Ameisensäure gefunden; er analysirte *A* das s. g. Wernarzer Wasser, *B* die Stahlquelle, *C* die Sinnberger Quelle und auch *D* ein nur wenige Schritte von der letzteren Quelle zu Tage kommendes

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIX, 257; im Ausz. Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VI, 81; J. pr. Chem. LXX, 151; Chem. Centr. 1856, 810. — (2) Essigsäure fand im Mineralwasser von Brückenau schon A. Vogel d. ä. (J. pharm. XII, 8; Berzelius' Jahresber. VII, 209).

Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Deutsche.

süfses Trinkwasser. In 1 Liter sind folgende Bestandtheile enthalten, in Grammen und die freie Kohlensäure aufserdem in Cubikcentimetern für die Quellentemperatur und 760^{mm} Barometerstand ausgedrückt.

	A	*B*	*C*	*D*
Temperatur	10°,25	9°,75	9°,5	9°,25
Spec. Gew.	1,00015	1,0004	1,00008	?
Schwefels. Kali	0,0096	0,0190	0,0045	0,0016
" Natron . . .	—	0,0107	—	0,0013
" Magnesia . .	—	0,0612	—	0,0079
Chlornatrium	0,0041	—	0,0101	0,0038
Chlormagnesium . . .	—	0,0109	—	—
2 f. kohlens. Kali . . .	0,0020	—	0,0038	—
" " Natron . .	0,0085	—	—	—
" " Magnesia .	0,0332	0,0207	0,0275	0,0058
" " Kalk . . .	0,0552	0,2276	0,0568	0,0370
" " Manganoxydul	0,0004	0,0048	0,0007 (zusammen mit den drei folgenden)	—
" " Eisenoxydul .	0,0016	0,0120		0,0031
Phosphors. Kalk . . .	0,0009	0,0005		—
" Thonerde . .	0,0002	—		Spur
Kieselerde	0,0177	0,0138	0,0168	0,0054
Organ. Extractivstoffe .	0,0215	0,0636 *)	0,0280	0,0350 *)
Ameisens. Natron . . .	0,0007	—	Spur	—
Butters., propions. u. essigs. Natron	0,0019	—	0,0012	—
Ammoniak u. Salpetersäure	Spuren	Spuren	Spuren	—
Summe d. festen Bestandth.	0,1575	0,4448	0,1444	0,1009
Abdampfrückstand, gefunden	0,1201	0,3585	0,1150	0,0825
Freie Kohlensäure . . .	2,3012 (= 1207cc)	2,2890 (= 1198cc)	1,8326 (= 957cc)	Spur

*) mit Spuren der flüchtigen organischen Säuren.

Rummel (1) analysirte das Wasser der Ludwigsquelle des Soolbades *Orb* in Bayern (*A*; darin wurden auch Spuren von Lithion, Mangan, Thonerde, Quellsäure, Borsäure und Ammoniak gefunden). F. Moldenhauer (2) untersuchte das Wasser von zwei bei *Soden* im Spessart zu Tage kommenden Salzquellen, deren eine (*B*; in dem Wasser

(1) Aus den Verhandl. d. phys.-med. Gesellsch. zu Würzburg 1856, 9 in Chem. Centr. 1856, 267; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 544. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCVII, 358; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 823.

sind auch Spuren von Phosphorsäure, Borsäure, Ammoniak, Mangan und organischer Materie enthalten; das in der Quelle aufsteigende Gas enthält 6,9 Volumprocente Kohlensäure und 93,1 Stickgas) noch ungefafst, die andere (*C*; darin auch Spuren von Jod, Eisen, Mangan und organischer Materie; das in der Quelle aufsteigende Gas enthält 4,7 Volumprocente Kohlensäure und 95,3 Stickgas) gefafst war. G. F. Walz (1) analysirte das Wasser der Schwefelquelle bei *Wiesloch* in Baden, *D*, wie es sich in der Brunnenstube sammelt, und *E*, wie es nach der Leitung durch etwa 1/8 Meile lange Röhren ausfliefst (das Wasser enthält auch Spuren von Mangan). Die folgende Zusammenstellung giebt die in 1000 Gewichtstheilen Wasser enthaltenen Bestandtheile (unter der freien Kohlensäure ist die zur Bildung zweifach-kohlens. Salze nöthige einbegriffen.

	A	*B*	*C*	*D*	*E*
Temperatur	15°,5	10°	12°,5	12°,5	
Spec. Gew.	1,0198	1,01684	1,0052	1,00148	
Kohlens. Kalk	2,141	0,117	0,157	0,2891	0,2726
„ Magnesia	0,093	0,005	0,003	0,0768	0,0760
„ Eisenoxydul	0,060	0,004	—	0,0014	0,0013
„ Kali	0,154	—	—	—	—
Schwefels. Kali	0,056	—	—	0,0415	0,0417
„ Kalk	2,571	0,712	0,241	0,0143	0,0140
„ Natron	—	—	—	0,0833	0,0830
Chlorkalium	—	0,495	0,164	—	—
Chlornatrium	28,444	14,572	4,465	0,0926	0,0932
Chlorcalcium	—	5,140	2,125	—	—
Chlormagnesium	1,169	0,646	0,125	—	—
Jodmagnesium	0,0001	0,00008	—	—	—
Brommagnesium	0,0008	0,067	0,017	—	—
Kieselerde	0,017	0,005	0,032	0,0088	0,0084
Thonerde	—	—	—	0,0010	0,0009
Summe d. festen Bestandth.	34,706	21,764	7,329	0,6083	0,5911
Directe Bestimmung	35,073	21,822	7,240	0,6094	0,5924
Freie Kohlensäure	2,162	0,110	0,090	0,7246	0,6954
Schwefelwasserstoff	—	—	—	0,0042	0,0040

(1) N. Jahrb. Pharm. VI, 265.

Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Deutsche.

Fresenius (1) untersuchte das Wasser der Schwefelquelle zu *Weilbach* in Nassau (*A*; es enthält auch Spuren von Jodnatrium, Bromnatrium, bors. Natron, salpeters. Natron, Fluorcalcium, harzartigen organischen Materien, ameisens. propions. u. a. Natron).

J. Hoffmann (2) analysirte das Wasser zweier Bohrquellen zu *Homburg* vor der Höhe, des Kaiserbrunnens (*B*; darin auch Spuren von Brom, Thonerde, Quellsäure, Quellsatzsäure u. a. organischer Materie) und des Soolsprudels (*C*; darin auch Spuren von Thonerde, Quellsäure, Quellsatzsäure u. a. organischer Materie, Kohlenwasserstoff, Schwefelwasserstoff).

J. Löwe (3) untersuchte das Wasser der Stahlquelle zu *Kronthal* in Nassau (*D*; darin auch Spuren von Fluorcalcium; die aus der Quelle entweichenden Gase enthalten 98,9 Volumprocente Kohlensäure, 0,9 Stickgas und 0,2 Sauerstoff).

Die Bestandtheile sind in dem Folgenden für 1000 Grm. Wasser in Grm. angegeben, bei *A*, *B* u. *C* die halbfreie (zur Bildung zweifach-kohlens. Salze erforderliche) und freie Kohlensäure auch für 1 Liter Wasser in Cubikcentimetern für die Quellentemperatur und 760^{mm} Barometerstand.

(1) Aus dem Jahrb. d. Vereins f. Naturk. im Herzogthum Nassau, Heft XI in J. pr. Chem. LXX, 1; im Ausz. N. Jahrb. Pharm. VII, 7; Chem. Centr. 1857, 49. Vgl. Jahresber. f. 1851, 650. — (2) Analysen der beiden Bohrquellen zu Homburg (Homburg 1856); im Ausz. N. Jahrb. Pharm. VII, 52; Chem. Centr. 1856, 821. — (3) Jahresber. d. phys. Vereins zu Frankfurt a. M. f. 1854-1855, 58. Die Untersuchung des bei 100° getrockneten Ochers dieser Quelle ergab: 71,15 pC. Eisenoxyd, 0,86 kohlens. Manganoxydul, 4,79 kohlens. Kalk, 0,07 phosphors. Kalk, 0,81 arsens. Kalk, 0,21 kohlens. Magnesia, 0,008 Fluorcalcium, 0,08 Thonerde, 14,04 Kieselerde, 7,8 bei schwachem Glühen entweichende Feuchtigkeit, 0,18 organische Substanzen und Verlust.

Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Deutsche.

	A	B	C	D
Temperatur	13°,7	11°,2	15°	13°,75
Spec. Gew.	1,001065	1,00833	1,02258	1,002778
Schwefels. Kali	0,038848	—	—	—
„ Kalk	—	0,0216	0,0342	0,027349
Chlorkalium	0,027759	0,0361	0,2500	0,101160
Chlornatrium	0,271311	13,6644	19,2764	2,900204
Chlormagnesium	—	1,1098	1,0915	0,005466
Chlorcalcium	—	2,2792	2,1830	0,009348
Brommagnesium	—	—	0,0200	—
Kohlens. Natron	0,287437	—	—	—
„ Lithion	0,000528	—	—	—
„ Baryt	0,001013	—	—	—
„ Strontian	0,000101	—	—	—
„ Kalk	0,263114	0,7396	1,4478	0,548782
„ Magnesia	0,235684	—	—	0,094243
„ Eisenoxydul	Spur	0,0693	0,8567	0,007401
„ Manganoxydul	Spur	—	0,0135	0,002907
Phosphors. Thonerde	0,000133	—	—	—
„ Kalk	0,000348	—	—	0,002702
Arsens. Kalk	—	—	—	0,000437
Chlorammonium	—	Spur	Spur	0,009169
Kieselerde	0,014550	0,0113	0,0135	0,087128*)
Kiesels. Natron	—	—	—	0,024550
„ Thonerde	—	—	—	0,001269
Humusartige Subst.	0,004845	—	—	0,001666†)
Summe dieser Bestandth.	1,145671	17,9318	25,1866	3,818776
Abdampfrückstand, direct bestimmt	1,1400	18,2383	24,9210	3,791907
Halbfreie Kohlensäure	0,361308 (=193,2cc)	6,7590 (= 3446cc)	11,4706 (= 5931cc)	2,671494
Freie Kohlensäure	0,182712 (= 97,7cc)			
Schwefelwasserstoff	0,007550 (= 5,2cc)	—	Spur	—
Kohlens. Ammoniak	0,004784	—	—	—

*) Kieselerdehydrat. — †) Organische Materien.

Die Salzquelle zu *Plaue* (Soolbad *Arnstadt* in Thüringen) enthält (bei 1,002 spec. Gew.) nach H. Lucas (1) in 1 Pfd. = 7680 Gran :

NaCl	KCl	MgCl	CaO,SO$_3$	NaO,SO$_3$	MgO,SO$_3$	CaO,CO$_2$	MgO,CO$_2$	Summe
26,10	0,02	0,50	3,24	1,52	0,72	1,00	0,04	33,14 Gran,

(1) Aus d. balneolog. Zeit. 1856 in Arch. Pharm. [2] LXXXIX, 53.

Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Deutsche.

nebst der zur Lösung der kohlens. Salze nöthigen Kohlensäure und etwas organischer Substanz.

Göttl (1) untersuchte das Wasser des Sprudels von *Karlsbad* (*A;* als in Spuren vorhanden nennt er Jod, Brom, Fluor, Selen, Phosphorsäure, Borsäure, Antimon, Arsen, Gold, Kupfer, Chrom, Mangan, Zink, Kobalt, Nickel, Titan, Baryt, Strontian, Lithion, organische Materien). Hlasiwetz (2) untersuchte den Sauerbrunnen (*B*; enthält auch Spuren von schwefels. Kali, phosphors. Magnesia und organischer Substanz) und die Schwefelquelle (*C;* enthält auch Spuren von Kali, Phosphorsäure und organischer Substanz) zu *Obladis* in Tyrol. Für 1000 Th. Mineralwasser wurden gefunden :

	A	*B*	*C*
Temperatur	73°,75	6°,5	8°,5
Spec. Gew.	1,004	1,00254	1,0022
Schwefels. Kali	1,220	Spur	—
„ Natron	1,948	0,0430	0,0489
„ Kalk	—	0,1685	1,0518
„ Magnesia	—	0,3597	0,3748
Chlornatrium	1,136	—	—
Chlormagnesium	—	0,0050	0,0058
Kohlens. Natron	1,180	—	—
„ Kalk	0,263	1,0700	0,3316
„ Magnesia	0,052	0,0079	0,0445
„ Eisenoxydul	0,004	0,0058	0,0053
Thonerde	0,028	—	—
Kieselerde	0,137	0,0027	0,0091
Summe der festen Bestandth.	5,968	1,6686	1,8713
Abdampfrückstand, direct bestimmt	5,798	1,6714	1,8706
Halbfreie Kohlensäure	0,834	1,6451 (Halbfreie und Freie zusammen)	0,1946
Freie „	—		
Schwefelwasserstoff	—	—	0,00028

Ungarische und Croatische.

Nach F. Heller (3) sind enthalten in 10000 Th. der Franz-Joseph-Quelle zu *Füred* am Plattensee :

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 161. — (2) Wien. Acad. Ber. XVIII, 183; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 561. — (3) Wien. Acad. Ber. XIX, 363.

Schwefels. Natron . .	7,860	Thonerde	0,080
Chlornatrium . . .	0,910	Kieselerde	0,140
Kohlens. Natron . .	1,080	Organische stickstoffhaltige Substanz . . .	3,860
Kohlens. Kalk . .	8,300	Summe	22,700
Kohlens. Magnesia . .	0,410		
Kohlens. Eisenoxydul, Kohlens. Manganoxydul	0,110	Freie Kohlensäure . .	25,060

Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Ungarische und Croatische.

C. v. Hauer (1) untersuchte von den Mineralwassern von *Stubitza* in Croatien *A* die s. g. Mineralquelle (spec. Gew. 1,00042; Temperatur 58°,7) und *B* die Schlammquelle (spec. Gew. 1,00044; Temperatur etwas niedriger). In 10000 Th. Wasser sind enthalten :

	A	*B*		*A*	*B*
Schwefels. Kali .	0,260	0,256	Chlornatrium . . .	0,156	0,214
„ Natron .	0,101	0,417	Thonerde . . . / Eisenoxydul . .	0,029	0,013
„ Kalk .	0,410	0,349	Kieselerde	0,366	0,359
„ Magnesia	0,513	0,438	Organ. Substanz . .	Spur	Spur
Kohlens. Natron .	0,379	0,112	Freie Kohlensäure .	0,427	0,616
2 f. kohlens. Kalk .	2,016	2,092			
„ „ Magnesia	0,739	0,972			

Italiänische.

Filippuzzi (2) fand in 10000 Th. des Mineralwassers von *Valdagno* im Venetianischen (Temperatur 10°; spec. Gew. 1,00166) :

Chlornatrium . . .	0,03044	Schwefels. Thonerde .	0,36004
Schwefels. Natron .	0,28326	„ Eisenoxydul	1,01642
„ Kali . .	0,13810	Kohlens. Eisenoxydul .	1,07187
„ Ammoniak .	0,20102	Kieselerde . . .	0,60728
„ Magnesia .	3,94509	Organische Materie .	0,11990
„ Kalk . .	8,51895	Summe dieser Bestandth.	16,31164
Phosphors. Thonerde .	0,01927	Abdampfrückstand, direct bestimmt . .	16,85120
		Freie u. halbgebundene Kohlensäure . .	0,10183

(1) Jahrb. der k. k. geolog. Reichsanstalt, 1856, Heft 3, 603. — (2) Wien. Acad. Ber. XXI, 561; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 937.

Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Italiänische.

Der aus 10000 Th. Wasser abgesetzte Ocher enthalte 0,000190 arsens. Eisenoxyd, 0,002087 schwefels. Manganoxydul, 0,000717 schwefels. Zinkoxyd, 0,001716 schwefels. Kupferoxyd und Spuren von schwefels. Bleioxyd und Fluorcalcium.

Schweizerische.

Nach O. Henry (1) enthält das Mineralwasser von *Saxon* im Canton Wallis (2) in 1 Liter (aufser Spuren von freier Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, phosphors. Erden, Arsen, Ammoniak, Mangan und organischer Substanz) :

2f. kohlens. Kalk	0,320 Grm.	Schwefels. Kalk	0,020 Grm.
„ „ Magnesia	0,029	„ Magnesia	0,290
Jodcalcium, Jodmagnesium	0,110	„ Natron	0,061
		Kalisalz (?)	0,004
Bromcalcium, Brommagnesium	0,041	Kieselerde u. Thonerde	0,050
		Eisenoxyd	0,004
Chlornatrium	0,019	Summe	0,948

Dafs der Jodgehalt dieses Mineralwassers in kurzen Zwischenräumen sehr verschieden sei, wie früher behauptet wurde, bezweifelt Henry und glaubt, dafs die scheinbare Abwesenheit des Jods manchmal darauf beruht habe, dafs die Stärkmehlreaction desselben wegen der Anwesenheit von Schwefelwasserstoff ausgeblieben sei.

Englische.

H. M. Witt (3) untersuchte das bei Kingston (Ende Mai 1855) und das bei Chelsea (Mitte Juni 1855) geschöpfte Wasser der *Themse*. Er fand in 1 Gallone (dem von 70000 Grains Wasser erfüllten Raume) folgende in Grains ausgedrückte Mengen beigemengter und aufgelöster Substanzen (die angegebenen Härtegrade beziehen sich auf die Clark'sche Scale (4).

(1) J. pharm. [3] XXX, 172. 246. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1853, 714. — (3) Phil. Mag. [4] XII, 114. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1850, 608 ff.

Kingston	
Schwefels. Kalk	4,506
Kohlens. Kalk	9,616
Kohlens. Magnesia	0,970
Chlornatrium	1,661
Chlorkalium	Spur
Kohlens. Natron	1,950
Organische Substanzen	1,631
Suspendirter Thon	3,608
Kohlens. Ammoniak	0,0034
Summe dieser Bestandth.	23,9404
Abdampfrückstand, direct bestimmt	24,451
Härte des Wassers	11°
„ nach dem Kochen	6°

Chelsea	
Suspendirt: Unorgan. Subst.	38,107
Suspendirt: Organ. Subst.	8,873
Gelöst:	
Schwefels. Kalk	5,411
Kohlens. Kalk	9,744
Kohlens. Magnesia	2,352
Chlorkalium	3,599
Chlornatrium	5,471
Kohlens. Natron	2,475
Organ. Subst.	1,036
Kieselerde, Thonerde und Eisenoxyd	1,300
Phosphorsäure	Spur
Kohlens. Ammoniak	0,038
Summe der gelösten Bestandth.	31,421
Abdampfrückstand des filtrirten Wassers	31,726
Härte des Wassers	12°,6
„ nach dem Kochen	9°

Für das an beiden Orten geschöpfte Themsewasser ergaben aber analytische Bestimmungen, welche im Verlauf eines Jahres (Mai 1855 bis Mai 1856) öfters wiederholt wurden, bedeutende Schwankungen in der Menge der Verunreinigungen. Wir führen hier nur an für das Wasser von beiden Localitäten *a* das Maximum, *b* das Minimum, *c* das Durchschnittsresultat, welches bei diesen Bestimmungen sich ergab :

	Kingston			Chelsea		
	a	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*
Suspendirte Verunr.	4,41	1,17	3,034	46,98	10,96	30,15
Gelöste organ. Subst.	1,63	0,55	1,050	1,60	0,67	1,16
Gelöste Salze	22,108	16,65	19,404	40,62	22,62	36,62
In d. Salzen : Chlor	1,90	1,008	1,213	11,14	1,67	6,40
Schwefelsäure	3,87	2,065	2,633	3,49	2,96	3,23
Kalk	10,91	6,487	7,884	8,72	7,57	8,20
Härte	13°,5	11°	12°,1	13°,5	11°,9	12,7

Ueber die Menge der verunreinigenden Substanzen in mehreren Brunnenwassern zu *London* hat R. D. Thomson (1) Mittheilungen gemacht. D. Campbell (2) hat

(1) Pharm. J. Trans. XVI, 27. — (2) Chem. Soc. Qu. J. IX, 21.

Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Französische.

Betrachtungen darüber mitgetheilt, woher den in die Kreide unter London eingesenkten Brunnen das Wasser zukomme; neue Analysen hat er nicht angestellt.

Bobierre (1) hat einige Mittheilungen darüber gemacht, welchen Einflufs das Austreten der *Loire* auf die Zusammensetzung des Wassers dieses Flusses und namentlich des darin enthaltenen Gases ausübe; es scheint, dafs das Uebertreten des Flusses mit dem Gehalt des Wassers an organischen Substanzen auch den Kohlensäuregehalt des im Wasser absorbirten Gases gröfser werden läfst.

E. Baudrimont (2) hat einige Versuche mitgetheilt in Beziehung auf die Frage, ob die Zusammensetzung der Mineralwasser zu *Vichy* eine constante sei; er glaubt, dafs dieselbe sich von einem Tage zum andern, wenn auch innerhalb sehr enger Grenzen, ändere. Buignet (3) veröffentlichte seine Ansichten über die Constitution der Mineralwasser zu Vichy; O. Henry (4) besprach, dafs in dem Mineralwasser von Vichy und in dem von *Cusset* allerdings Jod enthalten sei. O. Henry d. j. (5) hat die Ocher mehrerer Mineralquellen zu *Luxeuil* untersucht.

Afrikanische.

Nach Millon (6) enthält das Mineralwasser von *Frais-Vallon*, bei Algier, in 1 Liter 0,314 Grm. Chlornatrium, 0,046 schwefels. Natron, 0,061 kohlens. Natron, 0,099 kohlens. Kalk, 0,075 kohlens. Magnesia, 0,007 kohlens. Eisenoxydul und 0,030 kiesels. Kalk (zusammen 0,632 feste Bestandtheile).

(1) Compt. rend. XLIII, 400; Instit. 1856, 321. — (2) J. pharm. [3] XXIX, 337. — (3) J. pharm. [3] XXX, 321. — (4) J. pharm. [3] XXIX, 418. — (5) J. pharm. [3] XXIX, 416. — (6) J. pharm. [3] XXIX, 5.

Technische Chemie.

Metalle und Legirungen. Gold.

Ueber ein Verfahren, welches gestatten soll, das in Erzen enthaltene Gold vollständiger an Blei zu binden und auszuziehen, hat Low (1) Mittheilungen gemacht.

Silber.

Kotschoubey (2) hat die Extraction des Silbers aus Kupfersteinen mittelst Kochsalz auf der Muldener Hütte bei Freiberg beschrieben. Ferner sind beschrieben worden die Methoden (3), welche Patera jetzt (4) zur Verarbeitung der reichen Joachimsthaler Erze auf Silber (die Erze werden unter Ueberleiten von Wasserdampf geröstet, dann mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, dann das Silber mittelst erwärmter verdünnter Salpetersäure ausgezogen und aus der Lösung durch Kochsalz gefällt) und zur Zugutemachung des Nickel- und Kobaltgehalts derselben anwendet.

Kupfer.

Ein von C. Haupt und E. Bechi erfundenes Verfahren zum Zugutemachen von Kupfer- und anderen Erzen,

(1) Aus Armengaud's Génie industriel, April 1856, 181 in Dingl. pol. J. CXLII, 334. — (2) Aus d. Berg- u. Hüttenm. Zeitung 1856, Nr. 12 in Chem. Centr. 1856, 339. — (3) Aus d. österreich. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1855, Nr. 48 u. 49 in Dingl. pol. J. CXXXIX, 271; J. pr. Chem. LXVII, 14; Ann. min. [5] VIII, 68; Chem. Gaz. 1856, 274. — (4) Die früher versuchten Verfahren vgl. Jahresber. f. 1850, 684; f. 1851, 672; f. 1854, 774.

Kupfer. welches sich Hähner für England patentiren liefs (1), besteht darin, die Metalloxyde, namentlich das Kupferoxyd, durch starkes Erhitzen der gerösteten Erze mit Kochsalz bei Gegenwart von Wasserdampf und Kieselerde unter Bildung von Chlorverbindungen zu zersetzen, dann bei dem Auslaugen durch Zusatz von Säure einen Metallverlust in Folge entstandenen freien Natrons oder kiesels. Natrons zu vermeiden, und endlich die in den Lösungen enthaltenen Metalle und andere Substanzen abzuscheiden.

Bei dem Gaarmachen des Kupfers in dem Waleser Flammofen-Schmelzverfahren wird das Product des Rohkupferschmelzens, das s. g. Blasenkupfer, in dem Oxydationsfeuer eines Flammofens längere Zeit geschmolzen erhalten, wo Kupfer, das Oxydul gelöst enthält, und eine an Kupferoxydul reiche Schlacke erhalten werden; jenes Kupfer, s. g. *übergaares Kupfer* (*dry kopper*) wird nach dem Abheben der Schlacke mit Anthracit überdeckt und mit einer Holzstange (*pole*) umgerührt (*gepolt*), wodurch Kupferoxydul reducirt wird; hat das Kupfer seine gröfste Zähigkeit und Geschmeidigkeit erlangt, so wird es in Formen geschöpft und als *zähes Gaarkupfer (tough pitch copper)* in den Handel gebracht; bei allzulangem Polen ist das Metall viel weniger zähe und wird es dann als *überpoltes Kupfer* (*overpoled copper*) bezeichnet. A. Dick (2) hat Untersuchungen darüber angestellt, auf was die characteristischen Eigenschaften des zähen Gaarkupfers und des überpolten Kupfers beruhen. Die Resultate, zu welchen er gelangt, sind folgende. Zähes Gaarkupfer enthält so viel Sauerstoff chemisch gebunden, als 3 bis 3,5 pC. Kupferoxydul entspricht, aufserdem kleine Mengen anderer Metalle, z. B. Blei oder Antimon; ein gewisser Gehalt an

(1) Nach d. Mining Journal in Dingl. pol. J. CXLII, 386; Chem. Centr. 1857, 46. Genauere Beschreibung des Verfahrens Dingl. pol. J. CXLIII, 489, aus d. London Journal of arts, Dec. 1856, 345. — (2) Phil. Mag. [4] XI, 409; Dingl. pol. J. CXLI, 207; J. pr. Chem. LXIX, 344.

Sauerstoff ist nothwendig dafür, dafs solches Kupfer vollkommen geschmeidig sei. Die Sprödigkeit des überpolten Kupfers beruht nicht auf einem Kohlenstoffgehalt desselben, sondern auf dem Gehalt an den fremden Metallen, deren Einflufs auf die Geschmeidigkeit des Kupfers nicht mehr durch den der (nun reducirten) Sauerstoffverbindungen ausgeglichen wird. Die Sprödigkeit des überpolten Kupfers beruht nicht auf der Porosität desselben, welche letztere durch Gasentwickelung (Einwirkung des im Flammofen absorbirten Kohlenstoffs oder Schwefels aus dem Anthracit auf den bei dem Giefsen absorbirten Sauerstoff) bedingt ist; das Kupfer kann, wenn es bei Luftabschlufs (in eine mit Steinkohlengas gefüllte Form und in einer aus diesem Gas bestehenden Atmosphäre) gegossen wird, ganz dicht erhalten werden, und das spec. Gew. (8,95) solchen Kupfers nimmt bei dem nachherigen Ausziehen desselben zu Draht nicht mehr zu.

Kupfer.

Beschrieben wurde (1) das von der Gesellschaft J. B. Sorin u. Comp. zu Paris angewendete Verfahren, Eisen auf galvanischem Wege zu verkupfern.

Verkupferung von Eisen.

Hambly (2) hat als Beitrag zur Entscheidung der Frage, in wiefern bei dem Gufs von Bronze eine in den verschiedenen Theilen gleichartige Masse erhalten wird, folgende nach dem Gusse einer colossalen Statue genommene Proben untersucht : *A* von der höchsten Stelle des Gusses, wo das Metall am langsamsten erkaltet (diese Probe zeigte sich sehr ungleichartig, in Folge der Ausscheidung einer weifsen Legirung), *B* von dem untersten Eingufs, wo das Metall zuerst erkaltet, und *C* von der Mitte der Statue (die beiden letzteren Proben zeigten homogene Structur). Die Zusammensetzung war :

Bronze.

(1) Aus Armengaud's Génie industriel, März 1856, 144 in Dingl. pol. J. CXL, 206. — (2) Chem. Gaz. 1856, 216; Chem. Centr. 1856, 510.

Bronze.

	Cu	Sn*)	Pb	Zn	Fe	S	Summe
A	83,37	4,48	3,99	6,42	0,45	0,30	99,01
B	82,28	4,75	4,32	7,07	0,48	0,28	99,18
C	83,33	4,28	3,96	6,26	0,42	0,30	98,55

*) mit einer Spur Antimon.

Chevreul (1) hat Bemerkungen mitgetheilt über antike ägyptische Bronzestatuen und die Veränderungen, welche sie im Laufe der Zeit erlitten haben.

Nickel.

Ebermayer (2) hat Mittheilungen gemacht über die Nickelgewinnung auf der Aurora-Hütte bei Gladenbach in Oberhessen, und Analysen der Erze und der bei der Aufarbeitung derselben fallenden Schlacken und Steine ausgeführt.

Eisen.

H. Schwarz (3) hat Analysen der Schmelzmaterialien und der Schlacke einiger schottischen Eisenwerke ausgeführt.

Ueber das Vorkommen von Magneteisen in Eisenfrischschlacken und den bei der Verarbeitung von an Schwefeleisen reichem Kupferstein fallenden Schlacken hat Plattner (4) Mittheilungen gemacht.

A. Gurlt (5) hat seine Ansichten über die Kohleneisenverbindungen und ihren Einfluſs auf die Roheisenbildung dargelegt. Auſser der schon von Karsten angenommenen Verbindung Fe_4C, als welche der letztere namentlich das Spiegeleisen betrachtete, nimmt Gurlt noch die Verbindung Fe_8C als eine eigenthümliche Verbindung an; letztere kommt nach Gurlt nicht selten in grauem Roheisen vor, krystallisirt in regulären Formen, meistens

(1) Compt. rend. XLIII, 733. 989; Instit. 1856, 418; Chem. Centr. 1857, 98. — (2) Aus d. Berg- u. Hüttenm. Zeitung 1856, Nr. 36 in Dingl. pol. J. CXLI, 434; Chem. Centr. 1856, 807. — (3) Aus d. Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen in Preuſsen III, 265 in Dingl. pol. J. CXL, 107; Chem. Centr. 1856, 377. — (4) Aus d. Berg- u. Hüttenm. Zeitung 1856, Nr. 14 in Dingl. pol. J. CXL, 279; Chem. Centr. 1856, 813. Vgl. Jahresber. f. 1855, 916. — (5) Aus d. Polytechn. Centralbl. 1856, 366 in Chem. Centr. 1856, 278; Chem. Gaz. 1856, 230. 254.

Eisen.

gestrickten Octaëdern (1), hat 7,15 spec. Gew., eisengraue Farbe, ist weniger hart und spröde als Fe_4C und schwieriger schmelzbar. Wir gehen hier auf die Betrachtungen, welchen Einflufs die verschiedenen Kohleneisenverbindungen auf die Bildung des Roheisens ausüben, nicht näher ein, und bemerken nur, dafs Gurlt zur Erklärung, wie in weifsem Roheisen und selbst Spiegeleisen Graphit ausgeschieden wird, annimmt, bei höherer Temperatur erst verbinde sich Silicium mit einem Theil des in Fe_4C enthaltenen Eisens, und dafs er zur Erklärung der Umwandlung von weifsem Roheisen zu grauem eine Zersetzung von Fe_4C zu Fe_8C und freiem Kohlenstoff bei einer über die Schmelzhitze des Roheisens weit gesteigerten Temperatur annimmt. Das Roheisen betrachtet er nicht als eine Mischung von reinem Eisen mit einer Kohleneisenverbindung, sondern stets sei in ihm das Eisen seiner ganzen Masse nach mit den electronegativen Bestandtheilen (Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor und Silicium) verbunden, speciell mit dem Kohlenstoff zu Fe_4C oder Fe_8C oder (namentlich in dem halbirten Roheisen) zu einem Gemenge dieser beiden Verbindungen. Auch hinsichtlich Gurlt's Betrachtung, wie sich das Roheisen im Hochofen bildet und in den verschiedenen Theilen desselben verhält, und seiner Berechnung einer Anzahl von Roheisen-Analysen, welche Verbindungen als nähere Bestandtheile und in welchem Verhältnifs in diesen Eisenarten anzunehmen seien, verweisen wir auf die Abhandlung. — Für die Erkenntnifs des Einflusses der verschiedenen Temperaturen, bei welchen Roheisen dargestellt wird, auf die Zusammensetzung desselben, untersuchte Gurlt 5 verschiedene Roheisensorten, die aus

(1) Ein solches krystallisirtes Roheisen von dem Hüttenwerke zu Gleiwitz in Oberschlesien, das in dem Gufskopf eines Geschützes gefunden wurde, enthielt 94,20 pC. Eisen, 2,46 gebundenen Kohlenstoff, 2,84 Graphit, 0,26 Silicium, Spuren von Schwefel und Phosphor (Summe 99,76).

Eisen.

gleichen Erzen, bei gleicher Beschickung und mit demselben Brennmaterial zu Gartsherrie in Schottland dargestellt waren (aus Kohleneisenstein mit rohen Steinkohlen und einem Zuschlagkalkstein aus der Steinkohlenformation). Er fand :

1) Sehr graues Roheisen mit grofsen Graphitblättern; spec. Gew. 7,15. *2)* Graues Roheisen mit vielen, aber kleinen Graphitausscheidungen; spec. Gew. 7,21. *3)* Halbirtes graues Roheisen; spec. Gew. 7,21. *4)* Ebensolches; spec. Gew. 7,25. *5)* Weifses Roheisen mit strahlig-krystallinischem Bruche; spec. Gew. 7,41.

	1)	2)	3)	4)	5)
Geb. Kohlenstoff	1,847	1,021	1,793	1,925	2,451
Graphit . .	3,156	2,641	1,110	1,051	0,877
Silicium . .	2,721	3,061	2,165	1,895	1,124
Schwefel . .	1,267	1,139	1,480	1,614	2,516
Phosphor . .	0,842	0,928	1,171	1,811	0,913
Eisen . .	88,983	90,236	89,314	91,368	89,863
Mangan . .	2,401	0,834	1,596	0,571	2,715
	100,717	99,860	98,629	100,235	100,459

Von diesen Roheisensorten waren *1)* und *2)* bei den höchsten Temperaturen dargestellt worden, die folgenden bei abnehmenden. Gurlt hebt hervor, dafs mit der Abnahme der Temperatur die Menge des mechanisch beigemengten Graphits und des Siliciums ebenfalls abnimmt, die des chemisch gebundenen Kohlenstoffs und des Schwefels (die bedeutenden Mengen des letzteren leitet er von dem Schwefelkiesgehalt der Steinkohlen ab) hingegen zunimmt, während die Menge des Phosphors und die des Mangans schwankend ist; *1)* und *2)* betrachtet er als aus Fe_8C bestehend, *3)*, *4)* und *5)* als Gemenge von Fe_8C und Fe_4C.

F. A. Abel (1) hat, um bezüglich der Zusammensetzung des zu gufseisernen Geschützen tauglichen Materials Anhaltspunkte zur Beurtheilung zu sammeln, mehrere mit Holzkohlen erblasene Roheisenarten und gufseiserne Geschützröhren analysirt.

(1) Chem. Soc. Qu. J. IX, 202; J. pr. Chem. LXX, 213; Dingl. pol. J. CXLV, 40.

A von Neuschottland, *1*) grau, *2*) halbirt, *3*) weifs; *B* von Amerika, *1*) grau, *2*) halbirt, *3*) weifs; *C* von Frankreich, aus Brauneisenstein auf der Staatsgiefserei zu Ruelle für Kanonengufs erblasen, grau, weich, feinkörnig; *D* von Schlesien, weifs, *1*) sehr deutlich krystallinisch, *2*) weniger deutlich krystallinisch. »Kohlenstoff« bedeutet den chemisch gebundenen Kohlenstoff, im Gegensatz zum Graphit.

	A 1)	*A 2*)	*A 3*)	*B 1*)	*B 2*)	*B 3*)	*C*	*D 1*)	*D 2*)
Spec. Gew. . .	7,120	7,540	7,690	7,159	7,540	7,675	7,000	7,531	7,604
Eisen	95,20	95,35	95,25	94,87	96,35	96,55	95,18	93,45	90,75
Kohlenstoff . .	—	1,72	2,96	0,04	1,14	2,79	—	4,94	3,62
Graphit . . .	3,11	1,38	—	3,07	1,50	—	3,40	—	—
Silicium . . .	1,11	0,26	0,21	1,80	0,79	0,32	0,80	0,75	0,25
Schwefel . .	0,01	0,03	0,02	Spur	0,01	0,06	0,03	Spur	Spur
Phosphor . .	0,13	1,30	1,53	0,22	0,20	0,17	0,45	0,12	3,26
Mangan . . .	0,25	Spur	—	Spur	Spur	Spur	—	5,38	2,00
Kupfer . . .	—	—	—	Spur	Spur	Spur	—	0,24	Spur

In den Eisenorten A und B auch Spuren von Titan und Kobalt; in C Spuren von Arsen und Chrom; in D Spuren von Kobalt.

Gufseisen von einem *E* belgischen, *F* französischen, *G* schwedischen, *H* russischen Geschütz. *I* Krupp'scher Gufsstahl von einem bei der ersten Probe (wohl wegen der zu grofsen Schwere der Kugel) gesprungenen Geschütz.

	E	*F*	*G*	*H*	*I*
Spec. Gew.	7,250	7,250	7,050	7,135	7,836
Eisen	95,61	96,02	95,87	94,36	98,05
Kohlenstoff . .	0,78	1,03	0,18	0,47	1,18
Graphit . . .	2,12	1,87	2,62	2,83	—
Silicium . . .	0,99	0,35	1,19	1,10	0,33
Schwefel . . .	0,06	0,03	0,08	0,02	—
Phosphor . . .	0,29	0,45	0,11	0,37	0,02
Mangan . . .	0,15	0,25	Spur	0,85	Spur
Kobalt u. Nickel	—	—	—	—	0,12
Kupfer	Spur	—	—	—	0,30

In E auch Spuren von Titan, Chrom, Arsen und Zink; in F Spuren von Titan, Chrom und Zinn; in G Spuren von Titan und Chrom; in H Spuren von Titan und Zinn; in I kein Schwefel.

Eisen.

Janoyer (1) hat Untersuchungen über den Einflufs der Beschickung auf die Festigkeit des Roheisens veröffentlicht; er fand, dafs die Festigkeit des Roheisens in dem Maafse zunimmt, als der Gehalt des Eisens an Silicium vermindert wird oder der Gehalt der Schlacken an Kalk steigt, und er erhöhte mit Erfolg den Zuschlag von Kalkstein bis zum Maximum.

Um die Festigkeit von Roheisen durch Verminderung des Siliciumgehalts zu vergröfsern, schmelzen Price und Nicholson (2) gutes graues Roheisen mit siliciumfreiem Feineisen (raffinirtem Gufseisen) nach vorher durch Versuche ermittelten Verhältnissen zusammen. Durch Zusammenschmelzen von Feineisen, welches nur chemisch gebundenen Kohlenstoff enthält, mit Schmiedeeisen stellen sie Gufsstahl dar.

Die Darstellung von Stahl aus Roheisen in der Art, dafs der Gehalt des letzteren an Kohlenstoff durch Zusammenschmelzen mit Schmiedeeisen auf das richtige Mafs vermindert werde, wurde schon im vorigen Jahrhundert wiederholt versucht, und bis in die neueste Zeit (3) waren die Versuche fortgesetzt worden, durch Zusammenschmelzen von Roheisen und Schmiedeeisen brauchbaren gleichartigen Gufsstahl zu bereiten. Andererseits wurde auch mehrfach versucht, Stahl aus Roheisen zu gewinnen, indem man den überschüssigen Kohlenstoffgehalt des letzteren durch Erhitzen mit Oxyden beseitige (4). In der letzteren Richtung hat Uchatius, mit mehr Erfolg als die früheren Bestrebungen ergaben, die directe Umwandlung des Roheisens

(1) Aus d. Bull. de la Soc. de l'Industrie minérale, Oct.-Dec. 1855 in Dingl. pol. J. CXLI, 104. — (2) Chem. Gaz. 1856, 300; Dingl. pol. J. CXLI, 368. — (3) Vgl. z. B. Karsten's Bestrebungen im Jahresber. f. 1853, 723. — (4) Vgl. z. B. Jullien's Angaben im Jahresber. f. 1853, 723.

Eisen.

in Gufsstahl versucht. Sein Verfahren (1) besteht im Wesentlichen darin, das Roheisen fein granulirt (durch Einlaufenlassen des geschmolzenen Roheisens in kaltes Wasser unter Umrühren) mit 20 pC. schwefelfreiem Spatheisenstein und 1½ pC. Braunstein (beide gepulvert) gemengt in einem Tiegel zu schmelzen; aus dem Spatheisenstein und Braunstein werden in der Hitze Sauerstoff, Kohlensäure und Wasser frei, die dem Roheisen einen Theil seines Kohlenstoffs entziehen, und bei dem nachherigen Schmelzen gehen fremdartige Verunreinigungen des Roheisens in die Schlacke, während ein homogener, zäher und elastischer Stahl im Tiegel bleibt, welcher in Stabformen gegossen ausgeschmiedet wird; halbharter oder weicher Stahl wird durch Zugabe von etwas Stabeisen erhalten. Bezüglich der Beurtheilungen, welche über dieses Verfahren bekannt geworden sind, erwähnen wir hier nur des eingehenden Berichtes, welchen Combes, Levallois und Thirria (2) dem französischen Gouvernement erstattet haben; sie fanden den so dargestellten Stahl in Beziehung auf Schmiedbarkeit und den Widerstand gegen Biegen und Zerbrechen sehr genügend; weniger geeignet zeigte er sich für die Anfertigung von Werkzeugen (Drehmeifsel und Bohrer für Eisen); die Schweifsbarkeit war eine sehr unvollkommene.

Vieles Aufsehen erregte ein von Bessemer (3) an-

(1) Nach dem in Frankreich genommenen Patent, aus Armengaud's Génie industriel, Mai 1856, 247 in Dingl. pol. J. CXLI, 48. Die etwas abweichende Beschreibung des Verfahrens nach dem in England genommenen Patent : Chem. Gaz. 1856, 358; Dingl. pol. J. CXLII, 74; J. pr. Chem. LXX, 190. — (2) Aus d. Moniteur industriel Nr. 2076 und dem Journal des mines, 1856, Nr. 29 u. 30 in Dingl. pol. J. CXLI, 370 u. CXLII, 34. — (3) Aus d. Mining Journal v. 16. August 1856 in Dingl. pol. J. CXLI, 428; Chem. Gaz. 1856, 336; J. pr. Chem. LXX, 191; aus dem Atheneum Nr. 1504 in Sill. Am. J. [2] XXII, 406. Genaueres über den von Bessemer gebrauchten Ofen Dingl. pol. J. CXLI, 428 und (nach dem Practical Mechanic's Journal, Oct. 1856, 172) CXLIII, 87.

Eisen.

gegebenes Verfahren, Roheisen in Stahl und Stabeisen umzuwandeln. Dasselbe besteht im Wesentlichen darin, dafs man das geschmolzene Roheisen in einen vorher gehörig angewärmten Ofen fliefsen läfst, in welchen Luft unter starkem Druck einströmt; durch diese wird, unter beträchtlicher Temperaturerhöhung, ein Theil des Kohlenstoffs im Roheisen verbrannt, und ein Theil des Eisens zu Eisenoxyd, das sich mit dem oxydirten Silicium und den erdigen Beimengungen als Schlacke ausscheidet; der Schwefel aber werde verbrannt und verflüchtigt. Je nach der Dauer der Einwirkung der Luft entstehe harter Stahl, weicher Stahl oder Stabeisen. — In wie fern dieses Verfahren wirklich Stahl oder Stabeisen, oder nur ein raffinirtes Roheisen (Feineisen) gebe, sind die bekannt gewordenen Urtheile sehr widersprechend. Bezüglich der Resultate der Versuche, welche mit Bessemer'schem Stabeisen in dem Arsenal zu Woolwich angestellt wurden (1) (das Eisen war krystallinisch und porös, und zu Stangen ausgehämmert und gewalzt bekam es keine sehnige Textur), ferner bezüglich der Prüfung von Sanderson (2), Truran (3) (welche beide den nach Bessemer's Verfahren dargestellten Eisenarten weder die Qualitäten des Gufsstahls noch die des Stabeisens zuerkennen, sondern es für entkohltes Roheisen erklären), Pion (4) (nach welchem Bessemer's Verfahren ein theueres Schmiedeeisen von mittelmäfsiger Qualität giebt, welches nie sehnige Structur annimmt), Gruner (5) (welcher das Verfahren für unpractisch erklärt, sofern dabei der Abgang an Eisen sehr grofs ist, und als Schmiedeeisen oder Stahl unbrauchbare Producte erhalten werden) und

(1) Aus d. Mining Journal v. 13. Sept. 1856 (Nr. 1099) in Dingl. pol. J. CXLI, 430. — (2) Aus d. Mining Journal in Dingl. pol. J. CXLIII, 38. — (3) Daselbst, 39. — (4) Ann. min. [5] IX, 643; Dingl. pol. J. CXLIII, 429; Chem. Centr. 1857, 228. — (5) Aus d. Bulletin de la Société de l'industrie minérale II, 199 in Dingl. pol. J. CXLIII, 432.

Eisen.

Macadam (1) (nach Bessemer's Verfahren wurde nur sprödes Eisen erhalten, das aber im Puddelofen weiter behandelt ein besonders gutes Stabeisen gab) müssen wir, was die Einzelnheiten betrifft, auf die unten angeführten Abhandlungen verweisen. Eine Berechnung der Temperaturerhöhung, welche das Roheisen bei der Verbrennung eines Theils seines Kohlenstoffs bei dem Bessemer'schen Procefs erfährt, theilte C. Schinz (2) mit, und Ebermayer (3) einige Versuche, welche die (nicht bezweifelte) Einwirkung der Luft auf schmelzendes Roheisen und dafs dabei ein poröses weicheres Eisen entsteht, welches indessen in gröfseren Stücken nicht wohl schmiedbar gewesen zu sein scheint, bestätigen.

Bezüglich G. Parry's (4) Verfahrens, zum Puddeln und Feinen des Roheisens überhitzte Wasserdämpfe anzuwenden, die auf das geschmolzene Metall strömen, verweisen wir auf die Abhandlung.

Blei.

Nach Pattinson's Verfahren wird bekanntlich silberhaltiges Blei in der Art in silberreicheres und silberarmes geschieden, dafs man es nach dem Schmelzen langsam erkalten läfst, wo reines Blei bei einer Temperatur krystallisirt, bei welcher eine Legirung von Silber und Blei noch flüssig bleibt; die Krystalle von reinem Blei werden in dem Mafse als sie sich bilden herausgenommen. W. Baker (5) untersuchte, ob sich dem Blei beigemisch-

(1) Aus d. Mechanic's Magazine, 1857, Nr. 1746 in Dingl. pol. J. CXLIV, 182. Martien (aus Mechanic's Magazine Nr. 1711 in Dingl. pol. J. CXLIII, 40) hatte schon früher das Durchtreiben von atmosphärischer Luft durch Roheisen, wie es aus dem Hohofen abfliefst, benutzt, um ein gereinigtes Roheisen darzustellen, welches sich zur Stabeisenerzeugung mittelst des Puddelns und auch zur Stahlfabrikation nach der gewöhnlichen Methode vorzugsweise gut eigne. — (2) Dingl. pol. J. CXLII, 207. — (3) J. pr. Chem. LXX, 236; Chem. Centr. 1857, 252. — (4) Aus d. Civil Engineer and Architect's Journal, Nov. 1856, 381 in Dingl. pol. J. CXLIII, 205. — (5) Chem. Gaz. 1856, 372; Dingl. pol. J. CXLII, 281.

tes Kupfer und Eisen ähnlich wie das Silber verhalten. Er fand, dafs auch das Kupfer in nur geringer Menge in die Zusammensetzung der sich ausscheidenden Bleikrystalle eingeht und vorzugsweise in dem länger flüssig bleibenden Theil des Metalls sich anhäuft. Kupfer läfst sich also, wenn dem Blei in nicht allzugrofser Menge beigemischt, nach einem dem Pattinson'schen ähnlichen Verfahren ausscheiden; nicht aber ist dieses mit dem Eisen der Fall.

Letternmetall.

Nach Besley (1) ist eine Legirung von 100 Th. Blei, 30 Antimon, 20 Zinn, 8 Nickel, 5 Kobalt, 8 Kupfer, 2 Wismuth (zuerst soll das Kobalt und Nickel mit dem Kupfer und etwas Wismuth geschmolzen und diese Masse dann der Mischung der anderen Metalle zugesetzt werden) vorzüglich für Letternmetall geeignet; sie sei härter und zäher und besser zum Gufs geeignet, wie das gewöhnliche.

Zink.

Pettenkofer (2) untersuchte das Verhalten des Zinks in der Atmosphäre; er kommt zu dem Schlufs, dafs von einem Zinkdach in München binnen 27 Jahren 8,4 Grm. per Quadratfufs oxydirt wurden, wovon nahezu die Hälfte durch atmosphärische wässerige Niederschläge fortgeführt wurde.

Verzinkung von Eisen.

Ferner machte Pettenkofer (3) Mittheilung über ein einfaches Verfahren, die Dicke einer Verzinkung auf Eisen zu schätzen; er bemifst die Verzinkung eiserner Gegenstände vergleichungsweise danach, wie oft sie in eine Kupfervitriollösung (aus 1 Th. Vitriol auf 12 Th. Wasser) während einer gewissen Zeit eingetaucht werden können, bis sie, bei jedesmaligem Abwischen nach dem Herausnehmen, nicht mehr den Ueberzug mit dem durch Zink gefällt werdenden schwarzen Pulver, sondern den auf dem Eisen sich bildenden metallisch-glänzenden rothen Ueberzug zeigen.

(1) Chem. Gaz. 1856, 219; Chem. Centr. 1856, 511. — (2) Abhandl. d. naturw.-techn. Commission d. k. bayr. Acad. d. Wissensch. I, 147. — (3) Abhandl. d. naturw.-techn. Comm. d. k. bayr. Acad. d. Wissensch. I, 159; Dingl. pol. J. CXLII, 420.

Ueber die galvanische Färbung von Metallen, durch Ueberziehen derselben mit einer ganz dünnen Schichte eines Metalloxyds, hat Mathey (1) Mittheilungen gemacht.

Säuren; Basen; Salze. Borsäure; Borax.

Ueber die Gewinnung der Borsäure aus dem Wasser des See's von Monterotondo in Toscana haben Durval (2) und Casanti (3) Mittheilungen gemacht. Clouet (4) hat ein Verfahren zur Reinigung der Borsäure und des Borax beschrieben, wonach die Verunreinigungen durch Erhitzen mit Salpetersäure oder salpeters. Natron beseitigt werden sollen.

Schwefelsäure.

Persoz (5) hat ein neues Verfahren zur Schwefelsäurefabrikation sich in Hannover u. a. patentiren lassen, welches namentlich die Bleikammern entbehrlich machen soll. Er will die auf irgend eine Art dargestellte schweflige Säure durch Einleiten in bis 100° erhitzte verdünnte Salpetersäure oder in Königswasser zu Schwefelsäure oxydiren, und die hierbei entstehende Untersalpetersäure oder Chloruntersalpetersäure mittelst des aus der Luft oder irgend einer anderen Quelle stammenden Sauerstoffs immer wieder zu Salpetersäure umwandeln. Ein anderer Theil des Patents bezieht sich auf die Gewinnung von Schwefel und etwas Schwefelsäure durch Zersetzung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Wasser und Einwirkung von salpetriger Säure auf die bei dieser Zersetzung neben dem Schwefel sich bildende Sauerstoffverbindung desselben.

(1) Aus d. Technologiste, Oct. 1855 durch d. Polytechn. Centralbl. 1856, 612 in Dingl. pol. J. CXLI, 38; Chem. Centr. 1856, 361. — (2) Ann. ch. phys. [3] XLVI, 363. — (3) Cimento III, 111. — (4) Aus Armengaud's Génie industriel durch d. schweizer. polytechn. Zeitschr. I, Heft 5 in Dingl. pol. J. CXLII, 395. — (5) Aus d. Mitth. d. hannover'schen Gewerbever. 1856, 1 in Dingl. pol. J. CXXXIX, 427.

Schwefelsäure.

P. A. Favre (1) will den im Rückstand vom Auslaugen der rohen Soda enthaltenen Schwefel in der Art verwerthen, dafs er diesen Rückstand in Wasser suspendirt mit der bei der Sodafabrikation resultirenden Salzsäure behandelt, und den sich entwickelnden Schwefelwasserstoff entweder in wässerige schweflige Säure leitet, um gefällten Schwefel zu erhalten, oder in den Ofen, in welchem schweflige Säure aus verbrennendem Schwefel oder Kiesen für die Schwefelsäurefabrikation erzeugt wird, um hier die Menge der schwefligen Säure zu vermehren.

Seckendorff's (2) Verfahren zur Gewinnung der Schwefelsäure aus Gyps besteht darin, letzteren feingemahlen durch Einwirkung von Chlorblei und Wasser bei 75° in schwefels. Bleioxyd umzuwandeln, aus dem schwefels. Bleioxyd durch Einwirkung concentrirter Salzsäure (1 Aeq. ClH auf 1¼ Aeq. PbO, SO_3) bei 63 bis 75° die Schwefelsäure abzuscheiden, das hierbei resultirende Chlorblei wiederum mittelst Gyps in schwefels. Bleioxyd umzuwandeln, u. s. w. Für die Concentrirung der schwachen Schwefelsäure mischt Seckendorff diese in einem gufseisernen Destillationsapparat mit einer porösen, die Schwefelsäure in der Hitze nicht zersetzenden Substanz, z. B. schwefels. Bleioxyd, und destillirt von dem dicken Brei erst das Wasser, dann die concentrirte Säure ab.

Köhsel (3) will die Schwefelsäure aus dem Gyps gewinnen, indem er diesen feingemahlen mit Kohlenstaub glüht, wobei sich Schwefelcalcium und Kohlensäure bilden, die Kohlensäure auf das bei früheren Operationen erhaltene Schwefelcalcium bei Gegenwart von Wasser in der Wärme einwirken läfst, und den entweichenden Schwefelwasserstoff

(1) Aus d. Repertory of Patent-Inventions, Februar 1856, 161 in Dingl. pol. J. CXXXIX, 424. — (2) Aus d. Mitth. d. hannover'schen Gewerbever. 1855, 306 in Dingl. pol. J. CXXXIX, 283. — (3) Aus d. Mitth. d. hannover'schen Gewerbever. 1856, 135 in Dingl. pol. J. CXLII, 288; Chem. Centr. 1857, 30; Chem. Gaz. 1857, 140.

in dem Verbrennungsraume einer sonst wie gewöhnlich eingerichteten Bleikammer-Anlage verbrennt.

Schwefelsäure.

Beschrieben worden ist die Einrichtung der Schwefelsäurefabrik von Kunheim in Berlin (1), und namentlich wie die Condensationsapparate eingerichtet sind, welche vor Verlust an Salpetersäure und dem Entweichen belästigender Dämpfe möglichst schützen. Ferner die von Kuhlmann in Anwendung gebrachte Einrichtung (2), die aus den Bleikammern abziehenden Dämpfe und ebenso die bei der Sodafabrikation entweichende Salzsäure mittelst natürlichen kohlens. Baryts (Witherits) zu condensiren, wo salpeters. Baryt und Chlorbaryum erhalten werden, die mit Schwefelsäure zersetzt Salpetersäure und Salzsäure und zugleich fein zertheilten schwefels. Baryt (s. g. *blanc fixe*, Permanentweifs) als verwerthbares Nebenproduct geben.

Kochsalz.

Margueritte (3) schlägt vor, zur Darstellung von Chlornatrium und Chlorkalium im reineren Zustande, ferner zur Gewinnung rohen Kochsalzes und zur Abscheidung des Chlorkaliums aus den bei der Seesalzbereitung sich ergebenden Mutterlaugen die Eigenschaft jener Salze zu benutzen, aus ihrer Lösung bei dem Einleiten von salzs. Gas in dieselbe bis zur Sättigung fast vollständig (bei gleichzeitigem Gehalt der Lösung an beiden Salzen das Chlornatrium vor dem Chlorkalium) ausgeschieden zu werden; das durch die Salzsäure ausgefällte Chlornatrium ist sehr fein zertheilt, rein weifs, sehr glänzend. Aus der von dem ausgefällten Salz abgegossenen Flüssigkeit kann durch gelindes Erhitzen ein grofser Theil der Salzsäure wieder als salzs. Gas, zum Zweck der Fällung neuer Portionen von

(1) Aus d. Verhandl. d. Ver. zur Beförd. d. Gewerbfl. in Preufsen 1856, 114 in Dingl. pol. J. CXLII, 339. — (2) J. pharm. [3] XXX, 381; aus d. Bull. de la Soc. d'Encouragement, Juli 1856, 395 in Dingl. pol. J. CXLII, 156. — (3) Compt. rend. XLIII, 50; Instit. 1856, 253; Dingl. pol. J. CXLI, 387; J. pr. Chem. LXX, 318; Chem. Gaz. 1856, 334.

Salzlösung, erhalten werden. Bei dem Einleiten von salzs. Gas in eine gesättigte Lösung von schwefels. Kali können fast 70 pC. von der Menge des letzteren Salzes zu Chlorkalium umgewandelt werden, unter Freimachung einer entsprechenden Menge Schwefelsäure. Schwefels. Magnesia wird hingegen durch Salzsäure nicht zersetzt, und Chlormagnesium durch Einleiten von salzs. Gas in die Lösung nicht ausgefällt.

Chlorkalk.

Um aus dem bei der Chlorkalkfabrikation bleibenden manganhaltigen Rückstand wieder zur Chlorentwickelung taugliches Manganhyperoxyd zu erhalten, haben Balmain und Dunlop Verfahrungsweisen angegeben und sich patentiren lassen. Balmain (1) vermischt die Lösung von Chlormangan mit dem bei der Gasbereitung sich ergebenden, kohlens. Ammoniak enthaltenden Wasser, trennt die salmiakhaltige Flüssigkeit von dem Niederschlag und erhitzt letzteren auf dem Heerd eines Flammofens zum Rothglühen, wo er zu schwarzem Manganhyperoxyd werde. Für die Chlorbereitung sei es vortheilhaft, den Niederschlag noch feucht mit Kalk zu vermischen, wo er dann bei dem Erhitzen theilweise zu mangans. Kalk werde. Müsse das Chlormangan weiter transportirt werden, um es mit dem Gaswasser zu zersetzen, so sei vorgängiges Eindampfen der Lösung und Erhitzen des Rückstands bis zur Zersetzung des Eisenchlorids und Bildung von unlöslichem Eisenoxyd vortheilhaft. — Auch C. T. Dunlop (2) stellt zuerst aus dem (vom Eisenchlorid u. a. Verunreinigungen vorher durch Glühen und Wiederauflösen oder auch durch Fällungsmittel gereinigten) Chlormangan kohlens. Manganoxydul dar, durch Zersetzung mittelst kohlens. Ammoniaks unter gleichzeitiger Gewinnung von Salmiak, oder durch Behandlung der Chlor-

(1) Chem. Gaz. 1856, 79; aus d. London Journ. of Arts 1856, 36 in Dingl. pol. J. CXXXIX, 288. — (2) Chem. Gaz. 1856, 200; aus dem Repertory of Patent-Inventions, März 1856, 286 in Dingl. pol. J. CXL, 104.

manganlösung mit Kalk und des Niederschlags mit Kohlensäure, oder durch Einleiten von Kohlensäure in eine mit kohlens. Kalk vermischte Lösung von Chlormangan. Das kohlens. Manganoxydul wird dann durch Erhitzen unter Zutritt atmosphärischer Luft zu Manganhyperoxyd umgewandelt.

Soda.

Dumas (1) erstattete der Pariser Academie einen interessanten Bericht über die Entdeckung und erste Ausbildung des Verfahrens zur Darstellung von Soda aus Kochsalz, welches gewöhnlich nach Leblanc und Dizé benannt wird, und über den Antheil an dieser Entdeckung, welcher jedem dieser Beiden zuzugestehen ist. Nach diesem Berichte, welchem die Academie ihre Zustimmung ertheilte, ist Leblanc der alleinige Entdecker dieses Verfahrens, und Dizé's Antheil beschränkt sich darauf, an der Ausbildung desselben, soweit es die anzuwendenden Gewichtsmengen und die Ausführung im Grofsen betraf, mitgewirkt zu haben; Chevreul (2) hat sich hingegen dafür ausgesprochen, dafs Dizé auch an der eigentlichen Entdeckung des Verfahrens Antheil habe.

Habich (3) empfiehlt zur vollständigen Entschwefelung der Sodalaugen, diese möglichst frisch (ehe sich aus dem Schwefelnatrium unterschwefligs. Natron gebildet) mit feingemahlenem möglichst reinem Spatheisenstein zusammenzubringen, damit sich das Schwefelnatrium mit dem kohlens. Eisenoxydul zu kohlens. Natron und Schwefeleisen zersetze.

Das im vorhergehenden Jahresberichte, S. 855, nach vorläufigen Mittheilungen von W. Blythe und E. Kopp besprochene eigenthümliche Verfahren, Soda zu fabriciren, ist nun von E. Kopp (4) ausführlicher beschrieben worden.

Potasche.

Ueber die Darstellung von Potasche aus der bei der Runkelrübenzucker-Fabrikation sich ergebenden Melasse,

(1) Compt. rend. XLII, 553. — (2) Compt. rend. XLII, 576. — (3) Dingl. pol. J. CXL, 370. — (4) Ann. ch. phys. [3] XLVIII, 81; Dingl. pol. J. CXLII, 341.

nach der Verwerthung des Zuckergehalts derselben durch Gährenlassen und Abdestilliren des Weingeists, und über die Zusammensetzung solcher Potasche, wie sie von französischen Zuckerfabriken in den Handel gebracht wird, hat Ducastel (1) Mittheilungen gemacht. Widnmann (2) untersuchte die von der Zuckerfabrik zu Waghäusel in Baden in den Handel gebrachte Potasche, in welcher er 94,6 pC. kohlens. Kali, 0,3 schwefels. Kali, 2,1 Chlorkalium, 0,5 Kieselerde, 2,5 Wasser und kein Cyan fand.

Blutlaugensalz.

Habich (3) besprach die Ursachen, weshalb die Ausbeute an Blutlaugensalz bei der Fabrikation dieses Salzes so wenig dem Stickstoffgehalt der angewendeten Materialien entspricht, und in dieser Beziehung namentlich die Construction der Schmelzöfen und den Einfluſs des Wassergehalts der Rohmaterialien; er empfahl auch die Anwendung des (mittelst Eisenchlorids von kohlens. Kalk und Magnesia befreiten und ausgewaschenen) Spatheisensteins zum Entschwefeln der Mutterlaugen oder zum sofortigen Zusatz gleich bei dem Auflösen der Schmelzen. — Sehr eingehende Mittheilungen über die fabrikmäſsige Darstellung der Cyanverbindungen machte Brunnquell (4), in Beantwortung einer von dem Vereine zur Beförderung des Gewerbfleiſses in Preuſsen gestellten Preisfrage. Er erörtert die Ursachen der geringen Ausbeute bei der jetzt üblichen Darstellungsweise des Blutlaugensalzes, sowohl in Bezug auf die angewendeten thierischen Rohstoffe als auf die angewendete Potasche; ferner, welche Substanzen sich bei den verschiedenen Processen der Blutlaugensalzfabrikation nach dem jetzt üblichen Verfahren bilden und wie die Menge des Blutlaugensalzes durch die Bildung werthloser Cyan-

(1) Aus d. Polytechn. Centralbl. 1856, 762 in Dingl. pol. J. CXLI, 240; Chem. Centr. 1856, 490. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 221. — (3) Dingl. pol. J. CXL, 371. — (4) Aus d. Verhandl. d. Vereins zur Beförd. d. Gewerbfl. in Preuſsen 1856, 30 in Dingl. pol. J. CXL, 374. 452; CXLI, 47; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 467; Chem. Gaz. 1856, 409.

verbindungen geschmälert wird. Er geht dann auf die Beantwortung der Frage ein, auf welchem Wege die gröfste Ausbeute an Blutlaugensalz zu erzielen sei, bespricht das jetzige Verfahren in seiner vollkommensten Ausführung und seine etwaigen Verbesserungen, die bisher versuchten oder nur vorgeschlagenen neuen Verfahren, und endlich eine von ihm selbst bearbeitete eigenthümliche Methode (1) zur Bereitung des Blutlaugensalzes im Grofsen. Diese Methode besteht darin, dafs kohlens. Ammoniak, durch trockene Destillation thierischer Stoffe (Knochen) erzeugt, durch glühende, mit Holzkohlen gefüllte Röhren geleitet wird, um Cyanammonium zu bilden; dieses wird mit einer Lösung von Eisenvitriol in Berührung gebracht, wobei schwefels. Ammoniak und Eisencyanür sich bilden, welches letztere mit kohlens. Kali Blutlaugensalz liefert. Bezüglich der Einzelnheiten müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Schiefspulver.

Kahl (2) hat Mittheilungen gemacht über die Fabrikation von Pulverkohle durch Erhitzen des Holzes in eisernen Cylindern und über die Darstellung derselben nach Violette's Verfahren mittelst überhitzter Wasserdämpfe. Heeren (3) beschrieb ein Verfahren, die Dichtigkeit des Schiefspulvers (den Grad der Verdichtung des Pulverkuchens in den Körnern) zu bestimmen; er empfiehlt, die Probe Schiefspulver nach dem Wägen vollständig mit Alkohol zu tränken, das so gesättigte Pulver wieder zu wägen und darauf in ein mit Alkohol gefülltes Gläschen zu schütten, um aus der Menge des verdrängten Alkohols den Rauminhalt der Pulverkörner zu finden. Woodbridge (4) hat die Resultate einiger Versuche mitgetheilt, den in

(1) Die Idee derselben war, wie Brunnquell erinnert, schon von Binks (Dingl. pol. J. CIII, 424) geäufsert worden. — (2) J. pr. Chem. LXVII, 385; Polytechn. Centralbl. 1856, 876; Dingl. pol. J. CXLI, 292; Chem. Centr. 1856, 644. — (3) Aus d. Mitth. d. hannover'schen Gewerbevereins 1856, 168 in Dingl. pol. J. CXLI, 279; Chem. Centr. 1856, 627. — (4) Sill. Am. J. [2] XXII, 158.

einem Geschütz im Moment der Entzündung des Pulvers zur Wirksamkeit kommenden Druck zu messen; wir können hier auf eine genauere Besprechung des zur Messung des bei der Entladung stattfindenden Drucks angewendeten Piezometers und der einzelnen Ergebnisse der, von Woodbridge selbst nur als vorläufige betrachteten, Versuche nicht eingehen und bemerken nur, dafs bei oft wiederholten Entladungen eines Sechspfünders sich der Druck zwischen 5000 und 21000 Pfund auf 1 Quadratzoll (engl.) wechselnd zu ergeben schien.

Wasserglas.

Eine Abhandlung von Fuchs (1), die letzte dieses verdienstvollen Forschers, verbreitet sich in eingehender und umfassender Weise über die Bereitung, Eigenschaften und Anwendungen des Wasserglases, namentlich auch über die mit Anwendung desselben auszuführende Stereochromie. Speciell über die Bereitung und Anwendung des Natron-Wasserglases machte A. Buchner (2) Mittheilung. Liebig (3) lehrte, Kali- und Natron-Wasserglas auf nassem Wege aus der Infusorienerde von Oberohe in der Lüneburger Haide (4) darzustellen.

Hydraulischer Mörtel.

A. Winkler (5) hat eine Untersuchung über hydraulische Mörtel ausgeführt; wir heben hier die Hauptpunkte

(1) Abhandl. d. naturw.-technischen Commission d. k. bayr. Acad. d. Wissensch. I, 1; Dingl. pol. J. CXLII, 365. 427; Chem. Centr. 1857, 65. 86. 100; Chem. Gaz. 1857, 130. 157. — (2) Abhandl. d. naturw.-technischen Commission d. k. bayr. Acad. d. Wissensch. I, 165; Dingl. pol. J. CXLIII, 45. — (3) Aus d. bayr. Kunst- und Gewerbebl. 1857, 4 in Dingl. pol. J. CXLIII, 210; Ann. Ch. Pharm. CII, 101; N. Repert. Pharm. VI, 64; Chem. Centr. 1857, 286; J. pr. Chem. LXXI, 258. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1855, 1020. — (5) J. pr. Chem. LXVII, 444; Dingl. pol. J. CXLII, 106; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 706; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VI, 299.

Hydraulischer Mörtel.

der Abhandlung hervor. Winkler erörtert, dafs die hydraulischen Mörtel nach der Art, wie sie bei Einwirkung von Wasser erhärten und nach den verschiedenen chemischen Verbindungen, die in den noch nicht erhärteten Mörteln vorhanden sind, in zwei Klassen zerfallen, die als Roman-Cemente und Portland-Cemente unterschieden werden. — Die Klasse der Roman-Cemente umfafst die Gemenge von Puzzuolane, Trafs, Ziegelmehl u. a. mit caustischem Kalk und solche hydraulische Mörtel, welche durch gelindes Brennen von Mergeln erhalten werden. Sie enthalten alle in frischem Zustande caustischen Kalk und ihr Erhärten unter Wasser beruht, wie Fuchs nachwies, abgesehen von dem sich bildenden kohlens. Kalk, wesentlich auf der Verbindung eines sauren Silicats oder freier aufgeschlossener Kieselsäure mit vorhandenem caustischem Kalk zu kiesels. Kalk 3 CaO, 2 SiO_3. — Die Portland-Cemente — dargestellt durch vorsichtiges Brennen eines Gemenges, welches auf 3 bis 4 Aeq. Basis (Kalk und Alkalien) 1 Aeq. Kieselsäure (nebst Thonerde und Eisenoxyd) enthält — enthalten im frischen Zustande keinen caustischen Kalk, und ihr Erhärten unter Wasser besteht in dem Zerfallen jener basischen Verbindung in freien Kalk und solche Verbindungen von Kalk mit Kieselsäure und Kalk mit Thonerde, die sich auf nassem Wege zwischen diesen Körpern herstellen lassen (Winkler bezweifelt, dafs das Eisenoxyd in erhärtetem Portland-Cement mit Kalk verbunden sei); der ausgeschiedene caustische Kalk wird dann an der Luft zu kohlens. Kalk. — Hiernach enthält erhärtetes Portland-Cement dieselben Verbindungen, wie erhärtetes Roman-Cement, aber die Bildung dieser Verbindungen durch Einwirkung von Wasser geschieht bei beiden Verbindungen auf entgegengesetzte Art. Bezüglich Winkler's Analysen von Cementen, des Nachweises, dafs bei dem Erhärten von Portland-Cement fortwährend Kalk ausgeschieden wird, u. a. müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Hydraulischer Mörtel.

Eben so müssen wir auf ein näheres Eingehen auf folgende umfangreiche Publikationen verzichten. Delesse (1) hat in seinem Berichte über die Baumaterialien, welche 1855 auf die Pariser Industrieausstellung gebracht waren, viel Lehrreiches über Mörtel und die zu ihrer Bereitung dienenden Materialien mitgetheilt. Chatoney und Rivot (2) haben Untersuchungen über die bei Meeresbauten in Anwendung kommenden Materialien veröffentlicht; in der ersten Abtheilung dieser Untersuchungen hat Rivot Analysen von einer grofsen Zahl solcher Materialien und namentlich hydraulischer Mörtel gegeben und allgemeinere Folgerungen daraus gezogen, in der zweiten Abtheilung hat Chatoney seine Ansichten und Erfahrungen über die Art der Darstellung und Anwendung solcher Materialien dargelegt. Gegen die Resultate, zu welchen Chatoney und Rivot kommen, hat Vicat (3) mehrfach Widerspruch erhoben.

Stickel (4) hat einige Versuche über die Verwendbarkeit des Basalts als Zusatz bei dem Glasschmelzen angestellt.

Glas.

In einem früheren Jahresberichte (5) wurde besprochen, dafs Pettenkofer die Darstellung der schön rothen Glasmasse, welche bei den Alten als *Hämatinon* bezeichnet wurde, wieder aufgefunden hat; Näheres darüber war aber damals nicht bekannt geworden. Pettenkofer hat jetzt (6) seine Versuche und das Verfahren zur Darstellung des Hämatinons ausführlich kennen gelehrt. Wir heben hier

(1) Matériaux de construction de l'exposition universelle de 1855 (Paris 1856), 235-337. — (2) Ann. min. [5] IX, 505; X, 1; die Schlufsfolgerungen auch Compt. rend. XLII, 1119 u. XLIII, 373. Vaillant's Bericht Compt. rend. XLIII, 302 u. 785; Polytechn. Centralbl. 1856, 1247 u. 1857, 111; Dingl. pol. J. CXLIII, 352. — (3) Compt. rend. XLII, 1200; XLIII, 1027; XLIV, 1042. 1233. Rivot's Entgegnung Compt. rend. XLIV, 1261; Vicat's Antwort Compt. rend. XLV, 45. — (4) Arch. Pharm. [2] LXXXV, 19; Dingl. pol. J. CXL, 236. — (5) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1061. — (6) Abhandl. d. naturwissensch.-techn. Commission d. k. bayr. Acad. d. Wissensch. I, 121; Dingl. pol. J. CXLV, 122; Polytechn. Centr. 1857, 938; Chem. Centr. 1857, 581.

nur einiges hervor, was das Princip der Bildung jener schönen glasigen Masse verdeutlicht. Werden 100 Th. Kieselerde, 11 Kalk, 1 Magnesia, 33 Bleiglätte und 50 Soda geschmolzen und dem klaren weifsen Glase 25 Th. Kupferhammerschlag, etwas später 2 Th. Eisenhammerschlag und zuletzt etwas Kohle zugesetzt, und die geschmolzene Masse langsam erkalten gelassen, so erhält man ein leberbraunes Glas. Durch längeres (6- bis 12stündiges) Erhitzen einer solchen Glasmasse bis zum Erweichen derselben wird sie zu prächtig rothem Hämatinon, dadurch, dafs eine rothe Kupferoxydulverbindung in ihr sich ausscheidet (diese Krystallisation scheint in der Richtung von oben nach unten vorzuschreiten). Eine leichtflüssigere Glasmasse, zusammengeschmolzen aus 100 Th. Kieselerde, 10 Kalk, 0,5 Magnesia, 40 Bleiglätte, 60 Soda, 30 Kupferhammerschlag, 2 Thonerde und 3 Eisenhammerschlag, zeigt schon nach einmaligem langsamem Abkühlen im Windofen zahlreiche rothe Punkte in einer gelblichen Glasmasse, und beim Schleifen und Poliren traten diese als prächtige Büschel von nadelförmigen Krystallen hervor. Als in dem Hämatinon ein Theil der Kieselerde durch Borsäure (durch Zusatz von Borax zum Schmelzsatz) ersetzt wurde, ergaben sich Massen, die bei dem ersten langsamen Abkühlen im Windofen nach dem Schmelzen krystallisirten, beträchtlich spröder und zerbrechlicher als die ohne Borax geschmolzenen Massen waren und tief dunkel, im auffallenden Sonnenlicht deutlich roth mit zahllosen, theilweise bläulich schimmernden Kryställchen erschienen; Pettenkofer bezeichnet diese Massen als *Astralit.* Er spricht noch die Ansicht aus, dieselbe krystallinische Kupferoxydulverbindung, vielleicht reines Kupferoxydul, wahrscheinlicher kiesels. Kupferoxydul, welche dem Hämatinon die rothe Färbung giebt, mache auch die Krystallflimmer aus, die im Aventuringlas enthalten sind und nach Wöhler als krystallinisches reguliniches Kupfer betrachtet werden (Pettenkofer erhielt Aventuringlas direct aus Hämatinon, indem er der

schmelzenden Hämatinonmasse so viel Eisenfeile zumischte, dafs etwa die Hälfte des darin enthaltenen Kupfers reducirt wurde, welches sich nach längerem Schmelzen am Grunde des Tiegels zu einem Regulus sammelte, und dann das tief-grünschwarze, kaum durchsichtige Glas längere Zeit zum Weichwerden erhitzte und nun sehr langsam erkalten liefs), und dafs auch bei dem rothen Ueberfang- oder Rubinglas das Auftreten der rothen Farbe auf einer Ausscheidung von krystallinischem kiesels. Kupferoxydul beruhe.

Versilbern, Vergolden u. a. von Glas und Porcellan.

Liebig (1) gab eine Vorschrift, Glas in der Kälte rein zu versilbern; die Versilberungsflüssigkeit ist eine ammoniakalische, mit caustischem Kali oder Natron versetzte Lösung von salpeters. Silberoxyd, die mit einer Lösung von Milchzucker in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur vermischt das Silber auf Glasoberflächen als Spiegel absetzt. Weniger sichere Resultate gaben die Versuche, Glas auf nassem Wege zu vergolden; als Vergoldungsflüssigkeit diente eine mit Natronlauge versetzte Lösung von Goldchlorid-Chlornatrium, welche nach Zusatz einer Mischung von Alkohol und Aether bei 70 bis 80° das Gold häufig als spiegelnden Ueberzug an die Glasfläche absetzt (manchmal scheidet sich das Gold nur in der Flüssigkeit, nicht am Glase aus; in der Kälte ausgeschiedene Vergoldungen des Glases haften diesem nicht an). Bezüglich der Einzelnheiten des Verfahrens verweisen wir auf die unten citirten ausführlicheren Beschreibungen, eben so bezüglich der Mittheilungen von L. Hill (2) über das Versilbern des Glases (Versilberungsflüssigkeit ist eine ammoniakalische Lösung von salpeters. Silberoxyd, die mit umgewandeltem Zucker, aus Rohrzucker durch Einwirkung

(1) Abhandl. d. naturwissensch.-techn. Commission d. k. bayr. Acad. d. Wissensch. I, 65; Ann. Ch. Pharm. XCVIII, 132; Dingl. pol. J. CXL, 199; J. pr. Chem. LXVIII, 316; Chem. Centr. 1856, 369; Chem. Gaz. 1856, 213; J. pharm. [3] XXX, 74; Cimento III, 464. — (2) Aus dem Repertory of Patent-Inventions, März 1856 in Dingl. pol. J. CXL, 75.

Versilbern. Vergolden u. s. von Glas und. Porcellan.

von verdünnter Schwefelsäure bereitet, etwas Mannit und Schwefeläther versetzt und mit dem zu versilbernden Glas auf 100° erhitzt wird), von J. Löwe (1) über die nasse Versilberung des Glases auf kaltem Wege (Versilberungsflüssigkeit ist eine mit Ammoniak versetzte Lösung von salpeters. Silberoxyd, die mit einer Lösung von Traubenzucker und Aetzkalk vermischt wird) und von Petitjean (2) über das Versilbern, Vergolden und Platiniren des Glases (die Versilberungsflüssigkeit besteht aus einer Lösung von salpeters. Silberoxyd-Ammoniak und Weinsäure und wird in Berührung mit dem Glas auf etwa 66° erwärmt; die Vergoldungsflüssigkeit enthält Goldchlorid und citrons. Ammoniak, und die Verplatinirungsflüssigkeit Platinchlorid und saures weins. Natron; auch die beiden letzteren Flüssigkeiten werden in Berührung mit dem zu vergoldenden oder zu verplatinirenden Glas auf etwa 66° erwärmt).

Gentele (3) machte Mittheilung über das s. g. Glanzgold, welches auf Porcellan bei gelindem Feuer eingebrannt eine sehr glänzende aber schwache Vergoldung giebt. Ein im Handel vorkommendes Glanzgold-Präparat ist nach ihm Knallgold, das mit flüchtigem Schwefelbalsam (durch Kochen von gleichen Theilen Terpentinöl und Lavendelöl mit Schwefel dargestellt) abgerieben ist; statt des Knallgolds kann nach seinen Erfahrungen auch aus Goldchloridlösung durch Schwefelwasserstoff gefälltes Schwefelgold, gleichfalls mit flüchtigem Schwefelbalsam angerieben, angewendet werden. Bezüglich der Natur eines zweiten, als rothbraune Flüssigkeit im Handel vorkommenden Goldglanz-Präparats kam er zu keinem sicheren Resultat.

---

(1) Dingl. pol. J. CXL, 204; Chem. Centr. 1856, 491. — (2) Chem. Gaz. 1856, 318; aus d. London Journal of Arts, Juli 1856, 34 u. dem Mechanic's Magazine 1856, Nr. 1717 in Dingl. pol. J. CXLI, 438; J. pr. Chem. LXX, 187; Chem. Centr. 1856, 909. — (3) Dingl. pol. J. CXXXIX, 436.

Agriculturchemie. Pflanzenernährung.

E. Wolff (1) veröffentlichte die Resultate einer grofsen Anzahl von Vegetationsversuchen, die er mit verschiedenen Hafer-, Gersten-, Waizenarten u. a. anstellte und wo er die Zunahme der Pflanzen an gesammter vegetabilischer Substanz, Trockensubstanz, Stickstoff, Mineralbestandtheilen im Ganzen und im Einzelnen in den verschiedenen Perioden der Entwickelung zu bestimmen suchte. Henneberg (2) stellte Versuche an über Vegetation der Sommergerste in künstlicher Ackererde und die Wirkung verschiedener Düngemittel. J. Pierre (3) untersuchte die Vertheilung der stickstoffhaltigen Substanzen in den verschiedenen Theilen der Runkelrüben und den Einflufs des Abblattens auf die Entwickelung dieser Pflanze; auf letztere Frage Bezügliches hat auch Alex. Müller (4) mitgetheilt. Untersuchungen über den Einflufs des Klima's auf den Gehalt der Turnips hat Th. Anderson (5) veröffentlicht. Ueber Pflanzenernährung vgl. auch S. 682.

Bodenuntersuchungen.

Versuche über die physikalischen Eigenschaften verschiedener Bodenarten hat Reinsch (6) angestellt. Mengy (7) hat mehrere Ackererden aus der Gegend von Meaux untersucht, C. v. Hauer (8) Ackererden von Gomba bei Marzali im Somogyer Comitat in Ungarn. Ueber Bodenarten aus der Umgegend Berlins vgl. S. 683 f.

Bodenverbesserung; Dünger; Düngerwirkung.

Wicke veröffentlichte Analysen eines Mergels aus der Umgegend von Immenrode (9) und der verschiedenen Schichten des Westerweiher Mergellagers (10) in Hannover.

(1) Die Erschöpfung des Bodens durch die Cultur, Leipzig 1856; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 119. — (2) Aus Henneberg's Journal f. Landwirthsch. 1856, 77 in Chem. Centr. 1856, 214. — (3) Compt. rend. XLII, 715; Dingl. pol. J. CXLI, 310; theilweise Instit. 1856, 174. — (4) In den S. 682 angef. Abhandl. Vgl. Jahresber. f. 1854, 786; f. 1855, 887. — (5) Aus Journ. of Agric. and Transactions of the Highl. and Agric. Soc. of Scotland 1856, Nr. 54, 418 in Chem. Centr. 1856, 935. — (6) N. Jahrb. Pharm. VI, 68. — (7) Ann. min. [5] VIII, 513. — (8) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, 1856, 2. Heft, 361. — (9) Aus Henneberg's Journal f. Landwirthsch. 1856, 123 in Chem. Centr. 1856, 214. — (10) Ann. Ch. Pharm. XCVII, 346.

Bodenverbesserung; Dünger; Düngerwirkung.

Struckmann (1) hat Versuche darüber angestellt, wie der Thon und speciell ein Schieferthon der Keuperformation durch Glühen reicher an löslichen Bestandtheilen wird und sich nach dem Brennen zur Verbesserung der Felder eignet.

Einen im Hannover'schen angewendeten Streugyps untersuchte Henneberg (2). Ueber den als Düngemittel in den Handel gebrachten Phosphorit von Amberg in Bayern haben Stöckhardt (3) und Alex. Müller (4) Mittheilungen gemacht, E. Wolff (5) über zu gleichem Zwecke verwendete Koprolithen von Rothenburg an der Tauber. Ueber die Bereitung von s. g. saurem phosphors. Kalk (Kalksuperphosphat) machten Alex. Müller (6), über das Verhalten des Superphosphats der aufgeschlossenen Knochen gegen die gewöhnlichsten Bestandtheile des Bodens (namentlich gegen kohlens. Ammoniak und kohlens. Kalk) Wicke (7), über käufliche Düngemittel, die so bezeichnet waren, Kraut (8) und E. Wolff (9) Mittheilungen; der Letztere auch über gedämpftes Knochenmehl, dessen Bereitung in England durch Völcker (10) beschrieben wurde. Wöhler (11) fand, dafs das Knochenpulver,

(1) Aus Henneberg's Journ. f. Landwirthsch. 1856, 317 in Chem. Centr. 1856, 676. — (2) Aus Henneberg's Journ. f. Landwirthsch. IV, 161 in Chem. Centr. 1856, 802. — (3) Aus Stöckhardt's chem. Ackersmann 1856, Nr. 2 in Chem. Centr. 1856, 464. — (4) Aus Stöckhardt's Zeitschr. f. deutsche Landwirthe 1856, Heft 6 in Dingl. pol. J. CXL, 467. — (5) Aus d. Württemb. Wochenbl. f. Land- u. Forstwissensch. 1856, Nr. 37 in Dingl. pol. J. CXLII, 320. — (6) J. pr. Chem. LXVIII, 535; aus Henneberg's Journ. f. Landwirthsch. 1856, 107 in Chem. Centr. 1856, 312. — (7) Ann. Ch. Pharm. XCIX, 97; J. pr. Chem. LXIX, 883; aus Henneberg's Journ. f. Landwirthsch. IV, 345 in Chem. Centr. 1856, 620. — (8) Aus Henneberg's Journ. f. Landwirthsch. 1856, 159 in Chem. Centr. 1856, 815. — (9) Aus d. Württemb. Wochenbl. f. Land- u. Forstwissensch. 1856, Nr. 37 in Dingl. pol. J. CXLII, 319. — (10) Aus Henneberg's Journ. f. Landwirthsch. 1856, 40 in Chem. Centr. 1856, 851. — (11) Ann. Ch. Pharm. XCVIII, 143; Dingl. pol. J. CXL, 239; J. pr. Chem. LXVIII, 126; Chem. Centr. 1856, 478; Chem. Gaz. 1856, 203; J. pharm. [3] XXIX, 479.

Bodenverbesserung; Dünger; Düngerwirkung.

ohne weitere Zubereitung desselben, bei monatelanger Einwirkung stets sich erneuernden Wassers andauernd an dieses etwas phosphors. Kalk und phosphors. Magnesia abgiebt, und die Menge dieser in Lösung gehenden phosphors. Erdsalze sogar in dem Maſse, als die organische Substanz der Knochen in Fäulniſs übergeht, zuzunehmen scheint. — Kraut (1) untersuchte den Angamos-Guano, Piggot (2) und Hayes (3) den (als columbischen Guano in den Handel gebrachten) harten Guano von den Monks Islands, anscheinend denselben Guano auch Higgins und Bickell (4). Th. Anderson (5) hat die Resultate von Versuchen mitgetheilt, die zur Ermittelung des relativen Düngerwerths von peruanischem Guano, salpeters. Natron und schwefels. Ammoniak in Schottland unternommen wurden; Bobierre (6) hat den Ammoniakverlust des peruanischen Guano's bei dem Trocknen und Aufbewahren besprochen, und die Verhütung dieses Verlusts durch Mengen des

(1) Aus Henneberg's Journ. f. Landwirthsch. IV, 335 in Chem. Centr. 1856, 617. — (2) Aus Proc. Amer. Phil. Soc. Philad. VI, 189 in Sill. Am. J. [2] XXII, 299; J. pr. Chem. LXX, 247; ferner Sill. Am. J. [2] XXIII, 120. — (3) Aus Proc. Boston Soc. Nat. Hist. V, 349 in Sill. Am. J. [2] XXII, 300; J. pr. Chem. LXX, 248. — (4) Sill. Am. J. [2] XXIII, 121. Als besondere Mineralspecies unterscheidet in diesem Guano von den Monks Islands C. U. Shepard (Sill. Am. J. [2] XXII, 96; J. pr. Chem. LXX, 211) den *Pyroklasit* (eine rahmfarbige nierenförmige Substanz, die 80 pC. phosphors. Kalk, 10 pC. Wasser und auſserdem kohlens. und schwefels. Kalk, schwefels. Natron und Spuren von Chlornatrium und Fluor enthalte), den *Glaubapatit* (drusige und traubige, selten aus kleinen tafelförmigen Krystallen bestehende, häufig derbe Massen von dunkelbrauner Farbe, welche 74,0 pC. phosphors. Kalk, 15,1 schwefels. Natron, 10,3 Wasser und Spuren von organischer Substanz, schwefels. Kalk und Chlornatrium enthalten) und den *Epiglaubit* (Aggregate kleiner durchscheinender Krystalle, die hauptsächlich aus phosphors. Kalk und Wasser bestehen). — (5) Aus Journ. of Agric. and Transactions of the Highl. Soc. of Scotl. 1856, Nr. 52, 270 in Chem. Centr. 1856, 371. — (6) Compt. rend. XLIII, 757; Dingl. pol. J. CXLII, 309; J. pr. Chem. LXX, 383; Chem. Centr. 1856, 912.

Guano's mit Knochenkohle. Kraut (1) untersuchte eine verfälschte Guanoart und künstlichen Guano aus Neufundland (s. g. Cancerin); Untersuchungen verschiedener Arten des aus Fischen dargestellten Guano-Surrogats (s. g. Fisch-Guano's) veröffentlichten Stöckhardt (2), Kraut (3), Th. Anderson (4) und Arendt (5); das aus kleinen Seekrebsen (s. g. Granaten oder Garnälen) an der oldenburgischen Küste angefertigte Guano-Surrogat (s. g. Granat-Guano) untersuchten Wicke (6) und Harms (7), Alex. Müller (8) s. g. sächsischen Guano und E. Wolff (9) ähnliche s. g. concentrirte Düngerarten. — Die Zusammensetzung verschiedener als Dünger angewendeter Seetang-Arten bestimmte Anderson (10), und derselbe (11) machte auch Mittheilungen über die Zusammensetzung des Kuhdüngers und des Kuhharns. E. Davy (12) stellte vergleichende Versuche an über den Werth des Torfes und der Torfkohle zum Geruchlosmachen faulender Substanzen und zur Bereitung von Dünger aus denselben. Mangon (13) besprach einige Vorschläge, die Städte durch Verwendung der Excremente für die Landwirthschaft gesünder zu machen, und specieller (14) die Anwendung von

(1) Aus Henneberg's Journ. f. Landwirthsch. IV, 335 in Chem. Centr. 1856, 618. — (2) Aus Stöckhardt's chem. Ackersmann 1855, 234 in Chem. Centr. 1856, 172. — (3) Aus Henneberg's Journ. f. Landwirthsch. IV, 150 in Chem. Centr. 1856, 296. — (4) Aus d. Journ. of Agric. and Transactions of the Highl. Soc. of Scotl. 1856, Nr. 52, 280 in Chem. Centr. 1856, 408. — (5) Chem. Centr. 1856, 860. — (6) Ann. Ch. Pharm. XCVII, 344; J. pr. Chem. LXVIII, 126; aus Henneberg's Journ. f. Landwirthsch. IV, 44 in Chem. Centr. 1856, 103. — (7) Arch. Pharm. [2] LXXXVIII, 166; Chem. Centr. 1856, 943. — (8) Aus Henneberg's Journ. f. Landwirthsch. IV, 341 in Chem. Centr. 1856, 616. — (9) Aus d. Württemb. Wochenbl. f. Land- u. Forstwissensch. 1856, Nr. 37 in Dingl. pol. J. CXLII, 318. — (10) Journ. of Agric. and Transact. of the Highl. Soc. of Scotl. 1856, Nr. 53, 349 in Chem. Centr. 1856, 665. — (11) Aus derselben Zeitschr. in Chem. Centr. 1856, 405. — (12) Phil. Mag. [4] XI, 172; Dingl. pol. J. CXLI, 229; J. pr. Chem. LXVIII, 382. — (13) Ann. ch. phys. [3] XLVII, 368; Dingl. pol. J. CXLI, 464. — (14) Compt. rend. XLIII, 964.

Bodenverbesserung; Dünger; Düngerwirkung.

Wicksteed's Verfahren, aus dem flüssigen Theile des Inhalts der Cloaken durch Zusatz von etwas Kalkmilch einen als Dünger verwendbaren Niederschlag zu erhalten, für Paris.

Völcker (1) hat Untersuchungen mitgetheilt über die Zusammensetzung des Stalldüngers und die Veränderungen desselben bei längerem Aufbewahren des Düngers unter verschiedenen Umständen.

Reiset (2) hat die Resultate von Versuchen veröffentlicht, welche er über die Bildung des Düngers und die Fäulnifs stickstoffhaltiger Substanzen im Allgemeinen angestellt hat. Er liefs die organische Substanz in dem Apparate sich zersetzen, welchen er und Regnault (3) bei ihren Untersuchungen über das Athmen der Thiere angewendet hatten; in einem geschlossenen Raume ging die Zersetzung vor sich, die sich bildende Kohlensäure wurde stetig absorbirt, das verzehrte Sauerstoffgas stetig ersetzt, und die am Ende rückständige Luft des Apparats analysirt. Reiset kam zu folgenden Resultaten. Bei der Fäulnifs von Mist oder Fleisch in sauerstoffhaltiger Luft wird viel Sauerstoff verzehrt und Kohlensäure gebildet; gleichzeitig entwickelt sich ein erheblicher Theil des Stickstoffgehalts der Substanz als freies Stickgas. Geht die Zersetzung in einer hinreichend Sauerstoff enthaltenden Luft vor sich, so treten keine brennbaren Gase auf; theilweise unter Wasser befindlicher Dünger entwickelte aber bei der Fäulnifs Sumpfgas und Stickgas, während die darüber befindliche Luft nur wenig oder keinen Sauerstoff enthielt. — Unabhängig hiervon kam auch Ville (4) zu dem Resultate, dafs Pflanzensamen und wahrscheinlich alle stickstoffhaltigen

(1) Aus d. Journal of the R. Agricult. Soc. XVII, 191 in Arch. ph. nat. XXXIII, 289. — (2) Compt. rend. XLII, 53; Instit. 1856, 30; J. pr. Chem. LXVIII, 498; Chem. Centr. 1856, 165. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 860. — (4) Compt. rend. XLIII, 143; Ann. ch. phys. [3] XLIX, 185.

Substanzen bei der Fäulnifs einen Theil ihres Stickstoffgehalts als Ammoniak, einen Theil als freies Stickgas ausgeben.

Corenwinder (1) hat weitere und ausführlichere Mittheilungen über seine Versuche gemacht, die Menge der Kohlensäure zu bestimmen, welche sich aus Dünger und gedüngtem Boden bei Einwirkung der Luft entwickelt (2).

Nahrungsmittel. Untersuchung vegetabilischer Nahrungsmittel und Futterarten.

J. Pierre (3) stellte Untersuchungen an zur Erkenntnifs des Nahrungswerthes der Blätter von der Ulme, dem Weinstock und der Pappel; Anderson (4) über den Gehalt der Runkelrüben an Nahrungsstoffen und namentlich über die Beziehungen zwischen diesem Gehalt und dem spec. Gewicht, ferner (5) über die Bestandtheile der Kohlköpfe zu verschiedenen Zeiten ihrer Entwickelung; Ritthausen (6) über die Zusammensetzung von Riesenmöhren, Völcker (7) über die des Johannisbrots. Körber (8) veröffentlichte seine Ansichten über die Reduction der verschiedenen Futtermittel auf Heuwerth. Bezüglich der Zusammensetzung von vegetabilischen Futterarten und Nahrungsmitteln vgl. auch den Bericht über Pflanzenchemie, S. 681 ff., und über Pflanzenernährung S. 802.

(1) Ann. ch. phys. [3] XLVIII, 179; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 876. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1855, 877. — (3) Compt. rend. XLII, 317. — (4) Aus d. Journ. of Agric. and Transact. of the Highl. Soc. of Scotland, 1856, Nr. 51, 174 in Chem. Centr. 1856, 226. — (5) Aus derselben Zeitschr. Nr. 51, 195 in Chem. Centr. 1856, 282. — (6) Aus d. 5. Ber. d. landwirthschaftl. Versuchsstation zu Möckern in Chem. Centr. 1857, 14. — (7) Aus d. Zeitschr. f. deutsche Landwirthe 1856, 18 in Chem. Centr. 1857, 85. — (8) Aus d. Zeitschr. d. landwirthsch. Centralvereins d. Provinz Sachsen, 13. Jahrg., Nr. 11, 264 in Chem. Centr. 1856, 843.

Untersuchung vegetabilischer Nahrungsmittel und Futterarten.

Poggiale (1) hat Untersuchungen über die Zusammensetzung einer Anzahl vegetabilischer Nahrungsmittel ausgeführt. Bezüglich der analytischen Methoden bemerken wir, dafs der Wassergehalt durch Trocknen bei 120°, die fetten Substanzen durch Ausziehen mit Aether, die stickstoffhaltigen (unter Annahme, dafs sie 16 pC. Stickstoff enthalten) durch Ermittelung des Stickstoffgehalts bestimmt wurden. Ferner, dafs Poggiale die Trennung der Cellulose von den stärkmehlartigen Substanzen durch Behandlung mit verdünnten Alkalien und Säuren für fehlerhaft erklärt, sofern auch erstere dabei Umwandlung und Auflösung erleide; als die einzig sichere Art, die stärkmehlartigen Substanzen von der Cellulose zu trennen, betrachtet er die Anwendung von Diastase. Die Analysen beziehen sich auf lufttrockene Substanz; Poggiale giebt an für 100 Th.:

A Waizen (durchschnittlich). Von den Waizenkörnern liefs sich das oberste Häutchen (nach vorgängigem Benetzen der Körner) abschälen; es betrug 3,5 pC. vom Gewicht des Korns; es enthält keinen Kleber, kein Fett, giebt an siedendes Wasser 3,8 pC. seines Gewichtes ab, enthält 2,12 pC. Asche und 3,4 pC. einer nicht ernährungsfähigen stickstoffhaltigen Substanz. — *B Reis* aus Piemont. — *C Gerste* (durchschnittlich); sie ergab etwa 10 pC. Schale, gröfstentheils aus Holzsubstanz bestehend. — *D Hafer* (geschält; die Schale beträgt 26,5 pC. vom Gewicht des ganzen Korns). — *E Roggen.* — *F Mais.* — *G Gewöhnliche weifse Schminkbohnen* (die Schalen betragen 7,5 pC. vom Gewicht der ganzen Bohnen, enthalten nur sehr wenig Stärkmehl, 0,2 pC. Fett, 6,5 pC. stickstoffhaltige Substanz, 5,8 pC. Aschenbestandtheile). — *H Gewöhnliche Erbsen* (grüne, getrocknet und entschält; die Schalen betragen 9,5 pC. vom Gewichte der ganzen Erbsen, enthalten weder Stärkmehl noch Legumin, geben an Wasser 8 pC. ihres Gewichtes ab; die ganz jungen Erbsen enthalten beträchtlich viel mehr stickstoffhaltige Substanz als die reiferen). — *I Bohnen* (die Schalen betragen 15 pC., enthalten weder Legumin noch Stärkmehl). — *K Linsen* (die Schalen betragen 8,5 pC. und enthalten gleichfalls weder Legumin noch Stärkmehl). — *L Kichererbsen.* — *M Lupinen* (die Schalen betragen 23,5 pC.).

(1) J. pharm. [3] XXX, 180. 255; Anzeige der Untersuchung Compt. rend. XLIII, 370; Chem. Centr. 1856, 758.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	K	L	M
Stärkmehl und Dextrin . .	63,3	74,5*)	60,3	61,9	65,5	64,5*)	45,4*)	57,7*)	44,2	44,0	50,8	26,2
Stickstoffhaltige Substanzen .	14,4	7,8	10,7	11,2	8,8	9,9	22,8	21,7	24,2	29,0	21,8	38,3
Fette Subst. .	1,9	0,2	2,4	6,1	2,0	6,7	2,7	1,9	1,4	1,5	5,3	7,9
Aschenbestandth.	1,7	0,3	2,6	3,1	1,8	1,4	3,6	2,8	3,6	2,4	2,7	2,8
Holzsubstanz .	4,2	3,4	8,8	3,5	6,4	4,0†)	6,2	3,2	12,6	7,7	4,2	14,6
Wasser . . .	14,5	13,7	15,2	14,2	15,5	13,5	19,3	12,7	14,0	15,4	15,2	10,2

*) und Zucker. — †) und färbende Substanz.

Mehl. Brod.

Rivot (1) hat die von ihm befolgten Verfahrungsweisen zur Prüfung von Mehl und Brod beschrieben; wir müssen auf die Abhandlung verweisen.

Mège-Mouriès hat der Pariser Academie eine Abhandlung über Brodbereitung vorgelegt, welche bis jetzt nur auszugsweise (2) bekannt geworden ist. Hiernach betrifft Mouriès' Untersuchung wesentlich die Erklärung, wann schwärzeres und wann weifses Brod bei dem Verbacken von Waizenmehl erhalten wird; ferner ein neues Verfahren der Brodbereitung. — Dafs geringere Mehlsorten schwarzes Brod geben, beruht nach Mouriès darauf, dafs sie noch Theile der Hüllen des Waizenkorns, des Pericarpiums und des Epispermiums beigemengt enthalten; ersteres wirke durch seinen Gehalt an flüchtigem Oel und gelbem Extractivstoff, welche beide Substanzen leicht verändert werden, letzteres durch seinen Gehalt an Cerealin (3), welches ein sowohl Milchsäure- als Zuckerbildung bedingendes Ferment sei. Unter dem Einflufs dieser Körper erleide das Mehl Veränderungen und gebe es saures, schlecht schmeckendes, braunes, taigiges Brod; namentlich werde durch das Cerealin Milchsäure gebildet, die den Taig und das

(1) Ann. ch. phys. [3] XLVII, 50; J. pharm. [3] XXX, 202; Dingl. pol. J. CXLIII, 330. 441. — (2) Compt. rend. XLII, 1122. — (3) *Cerealin* nennt Mouriès jetzt den schon in früheren Berichten (Jahresber. f. 1853, 757; f. 1854, 794) besprochenen Bestandtheil der Kleie, welcher das Stärkmehl zu löslichen Substanzen umwandelt.

Mehl. Brod.

Brod säure. Der Kleber werde bei diesen Gährungserscheinungen desaggregirt und theilweise gelöst, und zersetze sich unter Bildung von Ammoniak; daher die Anwesenheit von Ammoniaksalzen im Schwarzbrod. Der umgewandelte Kleber werde auch zu Ferment für geistige und Milchsäure-Gährung; durch diese Hefenbildung könne ein beträchtlicher Verlust an Nahrungsstoff in dem Brod stattfinden. Der gelbe Extractivstoff werde zu einer der Ulminsäure ähnlichen braunen Substanz, namentlich bei Zutritt von Luft in der Wärme, wefshalb die Rinde vorzugsweise sich dunkel färbe. Das flüchtige Oel des Waizenmehls verändere sich unter diesen Umständen auch und verliere den angenehmen Geschmack. Im Backofen wandle das Cerealin bei 50 bis 80° einen Theil des Stärkmehls zu Dextrin und Zucker um; die Anwesenheit des Zuckers mache das Brod taigig und Feuchtigkeit anziehend. Die theilweise Zersetzung des Stärkmehls und des Glutens verhindere das Schwarzbrod, in Wasser aufzuquellen. Bei der Gas- und Dampfentwickelung werden die Höhlungen des Taigs zersprengt, statt erweitert zu werden, da der veränderte und theilweise gelöste Kleber die Masse weniger elastisch sein lasse; daher die gröfsere Dichtigkeit der Schwarzbrodkrume. — Das Waizenmehl erster Qualität, welches Weifsbrod giebt, enthalte nur Spuren vom Pericarpium und Nichts vom Epispermium; hierauf beruhe es, dafs es bei dem Backen nicht braun und die Rinde nur gelb wird. Bei der Abwesenheit von Cerealin werde das Stärkmehl nicht zu Zucker und der weifse Kleber bleibe unverändert (das im Mehl enthaltene Pflanzencaseïn wirke nur schwach als Milchsäure bildendes Ferment, gar nicht als Zucker bildendes), und der Taig erhalte so die richtige Consistenz und Elasticität und das Brod den vollen Nahrungswerth. — Um mit weniger feinem Mehl weifses Brod zu bereiten, müsse man 1) die Bildung der braunen Substanz verhindern, 2) dem Cerealin seine Wirksamkeit als zucker- und milchsäurebildendes Ferment nehmen, 3) die dem Mehl beigemengten Theile

Mehl. Brod.

der Hüllen des Waizenkorns mechanisch absondern. Dieses Resultat erreiche man, indem man das zermahlene Getreide in drei Theile zerlege, die Kleie, weifses Mehl und grobe Grütze (der Waizen geht hier nur einmal durch die Steine und eine einzige Beutelung reiche zur Trennung jener Theile hin); die Grütze soll man bei niedriger Temperatur in der 4fachen Menge angesäuerten Wassers die geistige Gährung erleiden lassen, die Flüssigkeit mittelst eines Siebs von dem Rückstand sondern und erstere als Hefe bei der Eintaigung des Mehls benutzen. So lasse sich weifses Brod darstellen, welches alle assimilirbare Substanz des Waizens, mit Ausnahme der noch in der Kleie enthaltenen, enthalte. — Das Wasser, in welches die Grütze zum Zweck der Einleitung der geistigen Gährung gebracht wird, säuerte Mouriès zuerst mit Weinsäure an; später verwendete er dazu Wasser, welchem Fruchtzucker und Hefe zugesetzt war und das durch die hier eintretende Gährung sich mit Kohlensäure gesättigt hatte (diese Behandlung der Grütze hat zum Zweck, 1) das Cerealin in der Art zu verändern, dafs es nicht mehr die Milchsäurebildung einleitet, 2) die feine Kleie abzusondern, 3) den ganzen mehligen Theil des Waizenkorns für die Taigbereitung zu gewinnen, indem man das gegohrene Wasser der Grütze sammt seinem Bodensatz dem weifsen Mehle zusetzt). Letztere Abänderung ergiebt sich aus einem sehr eingehenden Berichte, welchen Chevreul (1) der Pariser Academie über Mouriès' Verfahren der Brodbereitung erstattete. Nach Versuchen im Grofsen, die zur Prüfung dieses Verfahrens angestellt wurden, spricht sich Chevreul sehr empfehlend für dasselbe aus. Aufser der gröfseren Einfachheit der von Mouriès vorgeschlagenen Art, den Waizen zu mahlen, bietet

(1) Compt. rend. XLIV, 40; Dingl. pol. J. CXLIV, 209; Belegstücke zu diesem Berichte Compt. rend. XLIV, 449. Mittheilungen von Poggiale über Mège-Mouriès' Verfahren zur Brodbereitung vgl. J. pharm. [3] XXXI, 195.

sein Verfahren auch bei der Anfertigung des Taiges grofse Vereinfachung und gröfsere Ausbeute an Weifsbrod; es giebt von 100 Th. Waizen 86 bis 88 Th. Mehl zur Bereitung von Weifsbrod, während das alte Verfahren nur 70 bis 74 Th. liefert, oder es giebt von 100 Th. Waizen 17 bis 20 Th. mehr Weifsbrod, als das alte Verfahren.

Zucker.

Nach Maumené (1) vermeidet man bei der Runkelrübenzuckerfabrikation die Umwandlung des krystallisirbaren Zuckers in unkrystallisirbaren, und kann das Versieden des Saftes aufschieben, wenn man diesem alsbald nach dem Auspressen mindestens so viel Kalk zusetzt, dafs die Verbindung 3 CaO, $C_{12}H_{11}O_{11}$ sich bildet, in welcher der Zucker auch bei längerer Einwirkung von Wasser keine Umwandlung erleidet. Bei dem Aufbewahren des mit Kalk versetzten Saftes scheiden sich allmälig die stickstoffhaltigen Substanzen zusammen mit Kalk als weifser Absatz aus; der so geläuterte Saft wird alsdann zur Ausscheidung des Kalks mit Kohlensäure behandelt und zum Kochen erhitzt, und die Flüssigkeit kann nun, ohne dafs sie durch Knochenkohle filtrirt zu werden braucht, abgedampft und zur Krystallisation gebracht werden.

Abfälle bei der Runkelrübenzuckerfabrikation, die als Düngemittel Anwendung finden, haben C. Marx (2) und Ducastel (3) untersucht und Letzterer hat auch über die nach der Verarbeitung der Melasse zu Weingeist bleibende Schlempe und die Gewinnung von Potasche aus derselben Angaben gemacht.

Weingeist.

Ausführliche Mittheilungen über die Branntweingewin-

(1) Ann. ch. phys. [3] XLVIII, 23; Polytechn. Centralbl. 1857, 51; Dingl. pol. J. CXLIII, 285; Anzeige der Resultate Compt. rend. XLII, 645; Dingl. pol. J. CXL, 237; Chem. Centr. 1856, 833; J. pr. Chem. LXIX, 256. — (2) Aus d. Württemb. Gewerbebl. 1856, Nr. 1 in Dingl. pol. J. CXXXIX, 159. — (3) Aus d. Polytechn. Centralbl. 1856, 762 in Dingl. pol. J. CXLI, 240.

nung aus Zuckerrüben machte C. Siemens (1). Comar (2) besprach die Benutzung der an Stärkmehl reichen Zwiebeln der Herbstzeitlose auf Weingeist, Benard (3) die Gewinnung weingeistiger Flüssigkeit aus den Stengeln der Topinambours, Wilhelm (4) die Darstellung von Weingeist aus Krappwurzeln (über das hier auftretende Fuselöl vgl. S. 625).

Bier.

Ueber Bierfabrikation mit Malzsurrogaten, insbesondere mit Zusatz von Colonial-Syrup oder Fruchtzucker, sind an der landwirthschaftlichen Centralschule zu Weihenstephan in Bayern Versuche ausgeführt worden (5), nach welchen die Verwendung solcher Malzsurrogate wegen der Qualität des Products (weniger haltbaren und namentlich bei Zusatz von Syrup widrig riechenden und bitterlich schmeckenden Bieres), der verminderten Hefenbildung und der höheren Productionskosten als unwahrscheinlich betrachtet wird (6).

Wein.

Hessel (7) machte Mittheilungen über die Anwendung des gebrannten Gypses um trübe Weine klar zu machen, ihr Sauerwerden zu verhüten und etwaigen Essigsäuregehalt zu beseitigen.

Kaffee.

Ein von Th. Graham, J. Stenhouse und D. Campbell (8) erstatteter Bericht über die Verfälschungen des gemahlenen Kaffee's mit anderen vegetabilischen Substanzen und die Mittel, letztere zu entdecken, hebt in dieser Beziehung Folgendes hervor. Das Pulver gerösteter Cichorien

(1) Aus d. Mittheilungen aus Hohenheim 1856, 145 in Dingl. pol. J. CXLII, 142; Chem. Centr. 1856, 754. — (2) J. pharm. [3] XXIX, 47; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 432. — (3) Compt. rend. XLII, 438; Instit. 1856, 99; J. pharm. [3] XXIX, 463. — (4) Aus d. Württemb. Wochenbl. f. Land- u. Forstwissensch. 1856, Nr. 7 in Dingl. pol. J. CXXXIX, 349. — (5) Aus d. Kunst- und Gewerbebl. f. Bayern 1856, 579 in Dingl. pol. J. CXLIII, 61. — (6) Vgl. die Bemerkungen in Dingl. pol. J. CXLIII, 68. — (7) Ann. Ch. Pharm. XCVIII, 334; Dingl. pol. J. CXLI, 149; J. pr. Chem. LXIX, 254; Chem. Centr. 1856, 592. — (8) Chem. Soc. Qu. J. IX, 33; Pharm. J. Trans. XVI, 228. 521; im Ausz. J. pr. Chem. LXIX, 186; Chem. Centr. 1857, 58; Dingl. pol. J. CXLV, 147.

Kaffee. und anderer Wurzeln wird mit heifsem Wasser übergossen weich, während Kaffeepulver hart bleibt; geröstetes Getreide giebt mit heifsem Wasser einen dicklichen schleimigen Aufgufs. Geröstete Cichorien und andere Wurzeln färben heifses Wasser rascher und dunkler, als Kaffee; die Färbung des Wassers durch Kaffee und Kaffeesurrogate wird in dem Bericht ausführlich verglichen und numerisch ausgedrückt. Das spec. Gewicht eines Infusums von reinem Kaffee ist niedriger, als das eines (nach denselben Gewichtsverhältnissen bereiteten) Infusums der meisten als Verfälschungsmittel angewendeten Substanzen. Gerösteter Kaffee enthält keinen oder nur unerhebliche Mengen von Zucker (in ungeröstetem Kaffee wurden 6 bis 7 pC. Zucker gefunden), geröstete zuckerhaltige Wurzeln aber enthalten noch grofse Mengen desselben. Die Asche der Kaffeebohnen ist ausgezeichnet durch das Fehlen des Natrons und der Kieselerde, und beide Kennzeichen gestatten, die Asche der Kaffeebohnen von der von Cichorien zu unterscheiden; die Berichterstatter glauben, dafs die Anwesenheit von 1 pC. Kieselerde in der Asche von Kaffee letzteren als verfälscht erscheinen lasse. Um Anhaltspunkte für die Beurtheilung, ob ein Kaffee verfälscht sei, aus der Untersuchung der Asche zu gewinnen, analysirten Graham, Stenhouse und Campbell die Aschen verschiedener Kaffeesorten und Verfälschungsmittel, mit folgenden Resultaten :

I. *Kaffee* : *1* Ceylon gepflanzt, *2* Ceylon wild, *3* Java, *4* Costa Rica, *5* Jamaica, *6* Mocca, *7* Neilgherry. II. *Cichorien* : *8* dunkelste englische aus Yorkshire, *9* englische, *10* ausländische, *11* von Guernsey. III. *Verschiedene Früchte und Wurzeln* : *12* Lupinen (weifse aus der Levante), *13* Eicheln, *14* Mais, *15* Pastinaken, *16* Löwenzahn-Wurzel.

	Nr.	KO	NaO	CaO	MgO	Fe_2O_3	SO_3	Cl	CO_2	PO_5	SiO_3	Sand	Summe
I	1	55,10	—	4,10	8,42	0,45	8,62	1,11	17,47	10,86	—	—	100,68
	2	52,72	—	4,58	8,46	0,98	4,48	0,45	16,93	11,60	—	—	100,20
	3	54,00	—	4,11	8,20	0,73	3,49	0,26	18,13	11,05	—	—	99,97
	4	53,20	—	4,61	8,66	0,68	3,82	1,00	16,34	10,80	—	—	99,06
	5	53,72	—	6,16	8,37	0,44	3,10	0,72	16,54	11,13	—	—	100,18
	6	51,52	—	5,87	8,87	0,44	5,26	0,59	16,98	10,15	—	—	99,68
	7	55,80	—	5,68	8,49	0,61	3,09	0,60	14,92	10,85	—	—	100,04
II	8	33,48	8,12	9,88	5,27	3,81	10,29	4,98	1,78	10,66	3,81	9,32	100,85
	9	24,88	15,10	9,60	7,22	3,18	10,53	4,68	2,88	11,27	2,61	8,08	99,98
	10	29,56	2,04	5,00	3,42	5,32	5,38	3,23	2,80	7,06	12,75	28,10	100,66
	11	32,07	3,81	5,31	3,85	3,52	6,01	4,56	3,19	6,65	10,52	20,19	99,68
III	12	33,54	17,75	7,75	6,18	—	6,80	2,11	0,56	25,53	0,87	—	101,09
	13	54,98	0,63	6,01	4,32	0,54	4,79	2,51	18,69	11,15	1,01	—	99,58
	14	30,74	—	3,06	14,72	0,84	4,13	0,50	—	44,50	1,78	—	100,27
	15	56,54	—	6,85	6,49	0,58	4,07	2,09	11,44	13,84	0,57	—	102,42
	16	17,95	30,95	11,43	1,31	1,27	2,37	3,84	6,21	11,21	11,26	—	97,80

Kaffee.

In geröstetem Kaffee wurden 2,5 bis 3 pC. Stickstoff gefunden; in ungerösteter Cichorie 1,5 bis 1,8, in gerösteter 1,4 bis 1,7 pC. Ceylon-Kaffee ergab 0,5 bis 1,0 pC. Caffeïn (1). — Der Bericht enthält noch Angaben über das Verhalten von Kaffee- und von Cichorie-Infusum gegen einige Reagentien, wo indefs eine characteristische Unterscheidung nicht hervortritt, und die Besprechung des bisher über die Kaffeebohnen bekannt gewordenen. In letzterer Beziehung führen wir nur an, dafs Graham, Stenhouse und Campbell Rochleder's Angaben, dafs die s. g. Kaffeegerbsäure bei der trockenen Destillation Pyrocatechin gebe (2), und dafs eine mit der Kaffeegerbsäure identische Säure in dem Paraguay-Thee enthalten sei (3), nicht bestätigt fanden; der Paraguay-Thee enthalte eine der Kaffeegerbsäure ähnliche, aber doch davon verschiedene

(1) Ueber den Caffeïngehalt verschiedener Substanzen vgl. Jahresber. f. 1854, 660. Nach Versuchen von Stenhouse (Pharm. J. Trans. XVI, 212; Ann. Ch. Pharm. CII, 124; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VI, 447) enthielt aus den Früchten der Paullinia sorbilis bereitete s. g. Guarana 5,0 bis 5,1 pC. Caffeïn. — (2) Jahresber. f. 1851, 410. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 525.

Säure, die namentlich bei dem Erhitzen einen ganz anderen Geruch verbreite.

Brennstoffe und Beleuchtungsstoffe. Steinkohlen.

L. Gruner (1) untersuchte Steinkohlen des Loirebeckens, Anthracite aus dem Kohlenbecken von Prades bei Aubenas und Steinkohle aus dem Moselbecken. Strasky (2) untersuchte eine Anthracit-Kohle aus der Nähe von Rudolfstadt bei Budweis in Böhmen. Verschiedene österreichische Stein- und Braunkohlen wurden durch C. v. Hauer (3) untersucht. Ueber die beste Verwendung der Brennmaterialien bei dem Hüttenbetriebe machten Lan (4) und L. Gruner (5) Mittheilungen, A. Bérard (6) über die Reinigung der Steinkohlen. Einrichtungen, dafs bei dem Brennen von Steinkohlen der Rauch verzehrt werde, beschrieben für gewöhnliche Feuerungen Boquillon (7) und A. Silbermann (8), für Dampfkesselfeuerungen namentlich Duméry (9); Habich (10) besprach Gall's rauchverzehrende Dampfkesselöfen.

Leuchtgas.

Regnault (11) hat einen Bericht erstattet bezüglich der Versuche über die Darstellung von Steinkohlengas, welche eine unter seinem Vorsitze zu Paris eingesetzte Commission veranlafst hat, namentlich um Anhaltspunkte

(1) Ann. min. [5] X, 73. — (2) Wien. Acad. Ber. XIX, 325; Chem. Centr. 1856, 547; Jahrb. Miner. 1857, 165. — (3) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt 1855, Heft 4, 850 ff.; ferner 1856, Heft 1, 152 ff.; Heft 2, 360; Heft 3, 604. — (4) Aus d. Bull. de la Soc. de l'industrie minérale, 1856, I, 232 in Dingl. pol. J. CXLII, 189. — (5) Aus d. Bull. de la Soc. de l'industrie minérale, 1856, I, 289 in Dingl. pol. J. CXLII, 194. — (6) Ann. min. [5] IX, 147. — (7) Aus dem Bull. de la Soc. d'Encouragement, Juli 1855, 405 in Dingl. pol. J. CXXXIX, 28. — (8) Dingl. pol. J. CXXXIX, 81. — (9) Aus d. Bull. de la Soc. d'Encouragement, Nov. 1855, 771 in Dingl. pol. J. CXL, 241. Vgl. Ann. min. [5] VIII, 101 und X, 358; Dingl. pol. J. CXL, 465. — (10) Dingl. pol. J. CXLI, 1. — (11) Ann. min. [5] VIII, 1.

Leuchtgas.

für die Beurtheilung des Preises dieses Leuchtgases zu gewinnen. Beschrieben wurde Rowland's Apparat, das Leuchtgas mit den Dämpfen von Steinkohlentheeröl zu imprägniren (1), und Longbottom's Verfahren (2), atmosphärische Luft mit Benzoldampf u. a. zu imprägniren, um sie als Leuchtgas zu verwenden. Jacquelain (3) machte nochmals Mittheilungen über sein Verfahren, Wasserstoffgas für Heizungs- und Beleuchtungszwecke durch Zersetzung des Wasserdampfs mittelst glühender Kohle und Beseitigung der gleichzeitig entstehenden Kohlensäure durch Kalkhydrat darzustellen. Bezüglich der Pettenkofer'schen Entdeckung, brauchbares Leuchtgas aus Holz darzustellen, von welcher schon in früheren Berichten (4) die Rede war, ist jetzt das Verfahren, wie Pettenkofer und Ruland es sich seiner Zeit für die Darstellung von Leuchtgas aus Pflanzenfaser (Holz, Torf u. a.) in Württemberg patentiren liefsen, bekannt geworden (5); wir heben nur das Princip dieses Verfahrens hervor, welches darin besteht, die aus der Pflanzenfaser schon bei 150 bis 200° entstehenden Dämpfe in einem besonderen Raum, dem s. g. Generator, auf eine weitere Strecke über glühende Flächen zu leiten, wo sie sich in der Art zersetzen, dafs die auch nach der Abkühlung permanent bleibenden Gase so viel an Wasserstoff gebundenen Kohlenstoff enthalten, um der Flamme des Gases hinreichende Leuchtkraft zu geben (6).

(1) Aus d. London Journ. of Arts, Juli 1856, 28 in Dingl. pol. J. CXLII, 97. — (2) Aus dem Repertory of Patent-Inventions, Oct. 1855, 309 in Dingl. pol. J. CXL, 180. — (3) Aus dem London Journ. of Arts, Febr. 1856, 95 in Dingl. pol. J. CXL, 129. Ueber seine frühere Mittheilung vgl. Jahresber. f. 1853, 765. — (4) Jahresber. f. 1851, 727 ff.; f. 1854, 799. — (5) Aus d. Württemb. Gewerbebl. 1856, Nr. 24 in Dingl. pol. J. CXLI, 187; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VI, 117; Chem. Centr. 1857, 48. — (6) Wie Pettenkofer später (Gelehrte Anzeigen der k. bayr. Acad. d. Wissensch. vom 4. Mai 1857; Dingl. pol. J. CXLV, 21) mitgetheilt hat, werden jetzt einfache aber sehr geräumige (das Dreifache von dem Volum Holz, welches man in sie bringt, fassende) Retor-

Paraffin u. a. Kohlenwasserstoffe zur Beleuchtung.

Die Untersuchungen über die Gewinnung fester und flüssiger Destillationsproducte aus Kohlen, Torf u. a., die vorzugsweise als Beleuchtungsmittel Anwendung finden sollen, sind auch 1856 fortgesetzt worden. Vohl (1) machte Mittheilungen über die Producte der Destillation des rheinischen Blätterschiefers, verschiedener Braunkohlen und Torfarten und speciell über die Destillation des oldenburger und hannöver'schen Torfes (2) und der Braunkohle des Kölner Beckens (3). C. Müller (4) untersuchte die Destillationsproducte einer Braunkohle aus der Gegend von Aussig in Böhmen. Wagenmann machte Mittheilungen über die Ausbeute an Paraffin u. a., welche gewisse Arten Torf, Braunkohle und Blätterkohle liefern (5), über die Gewinnung von Photogen und Paraffin aus Braunkohlen

ten mit gleichem Erfolg angewendet; das Holz mufs aber dann sehr gut getrocknet sein. Welchen Einflufs die Temperatur, welche auf die bei der Destillation des Holzes sich entwickelnden Producte einwirkt, auf die Zusammensetzung des Holzgases ausübt, geht aus Folgendem hervor: Kleine Holzstücke entwickeln in einer mit Quecksilber zur Hälfte gefüllten Glasretorte, bei der Siedehitze des Quecksilbers erhalten, unter vollständiger Verkohlung ein Gas, welches abgekühlt und getrocknet aufser 5 pC. atmosphärischer Luft 54,5 Kohlensäure, 33,8 Kohlenoxyd und 6,6 Sumpfgas, von schweren Kohlenwasserstoffen kaum Spuren enthielt; die bei höherer Temperatur aus Holz entstehenden Gase enthalten hingegen völlig abgekühlt 18-25 pC. Kohlensäure, 40-50 Kohlenoxyd, 8-12 Sumpfgas, 14-17 Wasserstoff und 6-7 schwere Kohlenwasserstoffe. Verschiedene Holzarten, Buchenholz und Fichtenholz z. B., geben ziemlich gleich zusammengesetzte Gase und zeigen auch bezüglich der Menge der Nebenproducte (Holztheer, Holzessig und Kohlen) keinen wesentlichen Unterschied. Pettenkofer erörtert hier noch, dafs wegen des gröfseren spec. Gewichts des Holzgases (welches durchschnittlich nicht unter 0,7 ist) die Oeffnungen der Brenner für dieses Gas weiter sein müssen, als bei Steinkohlengas. — (1) Ann. Ch. Pharm. XCVII, 9; XCVIII, 181; Dingl. pol. J. CXXXIX, 216; J. pr. Chem. LXVII, 418; LXVIII, 504. — (2) Dingl. pol. J. CXL, 63; Chem. Centr. 1856, 342. — (3) Aus der Monatsschr. d. Gewerbever. zu Köln 1856, 89 in Chem. Centr. 1856, 455. — (4) Zeitschr. Pharm. 1856, 90. — (5) Dingl. pol. J. CXXXIX, 293; J. pr. Chem. LXVII, 142; Chem. Centr. 1856, 263.

und Torf durch Destillation derselben in Oefen (1), über Paraffin und Photogen im Allgemeinen (2), über das Reinigen der Paraffinmasse (3) und über die Destillation des Paraffinöls und Photogens im Vacuum (4). Der Apparat zur Gewinnung von Paraffin und Mineralöl aus Schieferkohle und anderen bituminösen Stoffen, welchen sich Bellford in England patentiren liefs, ist beschrieben worden (5), wie auch ein für A. V. Newton gleichfalls in England patentirtes Verfahren, aus Braunkohlen und bituminösem Schiefer schon bei der ersten Destillation ein zur Beleuchtung geeignetes Oel zu gewinnen (6).

Talg.

Grodhaus und F. Fink (7) stellten Versuche darüber an, wie das Talgschmelzen ohne Geruch auszuführen sei. Sie kommen zu dem Resultat, bei dem nassen wie bei dem trockenen Schmelzen, bei dem Erhitzen mittelst Dampfes oder über freiem Feuer, sei die Abführung der Dämpfe und Riechstoffe mittelst eines Rohrs nach dem Schornstein einer in Gang befindlichen Feuerung das sicherste und bequemste aller bis jetzt bekannten Mittel. Die anderen von ihnen versuchten Mittel waren, die Dämpfe in den Feuerraum des Kessels zu leiten und hier zu verbrennen, und die Anwendung des Stein'schen Kohlendeckels (8), welcher allerdings die durch ihn ziehenden Dämpfe geruchlos macht, aber in der Anwendung weniger bequem erschien.

---

(1) Dingl. pol. J. CXL, 461; Chem. Centr. 1856, 699. — (2) Dingl. pol. J. CXXXIX, 302. — (3) Dingl. pol. J. CXLI, 317. — (4) Dingl. pol. J. CXXXIX, 43; Chem. Centr. 1856, 97. — (5) Aus d. Repertory of Patent-Inventions, August 1856, 337 in Dingl. pol. J. CXXXIX, 42. — (6) Aus dem Repertory of Patent-Inventions, Januar 1857 in Dingl. pol. J. CXLIII, 303. — (7) Aus d. Gewerbebl. f. d. Großherzogthum Hessen 1856, 337 in Dingl. pol. J. CXLIII, 217; Chem. Centr. 1857, 90. — (8) Jahresber. f. 1855, 900.

Gerberei.

Payen (1) hat einige Versuche angestellt, um die näheren Bestandtheile des Leders genauer kennen zu lernen. Das gegerbte Rindsleder besteht aus einem lockeren, in ammoniakalischem Wasser löslichen Bestandtheil und einem mehr zusammenhängenden faserigen, der Einwirkung chemischer Agentien einen gröfseren Widerstand leistenden. In Leder, mag dieses nur 8 bis 12 Monate oder 7 Jahre in der Lohgrube gewesen sein, ist auch überschüssiger Gerbstoff enthalten, welcher durch Behandlung mit reinem Wasser, unter gleichzeitiger Lösung eines Theils der mit dem weniger festen Bestandtheil gebildeten Verbindung, ausziehbar ist. Wasser entzog einem 7 Jahre in der Grube gebliebenen Leder 6,5 pC. (das in Wasser Gelöste enthielt nur 1,5 pC. Stickstoff), einem von Ogereau (2) gegerbten Leder 8,1 pC. (enthielt 2,8 pC. Stickstoff) und einem gewöhnlichen Pariser Rindsleder 7,4 pC. (enthielt 4,0 pC. Stickstoff); dem Leder scheint also Wasser um so weniger stickstoffhaltige Substanz zu entziehen, je länger die gerbstoffhaltige Brühe darauf einwirkte. Die der Einwirkung von Wasser und Ammoniak widerstehende festere Substanz betrug in diesen drei Lederarten 58,9, 46,6 und 48,8 pC.; je längere Zeit ein Leder dem Gerbeprocefs ausgesetzt war, um so gröfser scheint also sein Gehalt an dem festeren Bestandtheil (und damit die Geschmeidigkeit und Festigkeit) zu sein, wohl deshalb, weil das Leder dabei fortwährend von dem weniger festen verliert. Der festere Bestandtheil aus dem ersten der oben genannten Leder ergab 13,3 pC. Stickstoff und 0,7 Asche, aus dem zweiten 12,2 pC. Stickstoff und 0,7 Asche, aus dem dritten 13,6 pC. Stickstoff und 0,6 Asche. Die durch Behandlung des Leders

(1) Compt. rend. XLIII, 938; Instit. 1856, 410; Dingl. pol. J. CXLV, 70; Chem. Centr. 1857, 113; Chem. Gaz. 1857, 78. — (2) Bei Dessen Verfahren wird die unter einem Siebboden in der Grube sich sammelnde Flüssigkeit täglich oben in die Grube gepumpt, um eine langsame Circulation der Brühe zu unterhalten.

mit wässerigem Ammoniak erhaltene Flüssigkeit ergab einen viel geringeren Abdampfrückstand (durchschnittlich kaum halb so viel), als die Differenz zwischen dem Gewicht des ganzen Leders und dem des ungelöst Bleibenden hätte erwarten lassen; namentlich scheint bei dem Abdampfen dieser Flüssigkeit viel von einer stickstoffhaltigen Substanz verloren zu gehen. Die Sättigung des Leders mit Gerbstoff scheint lange vor der Zeit einzutreten, die man im Allgemeinen als nöthig für die Vollendung des Gerbeprocesses betrachtet; die längere Dauer des Gerbens bewirkt eine Auflösung des weniger festen Bestandtheils des Leders und damit eine Zunahme des festeren Bestandtheils. Payen beabsichtigt, Versuche darüber anzustellen, ob dieses letztere, und damit eine Abkürzung des Gerbeprocesses, nicht auch erreichbar sei durch Behandlung des Leders, sobald es mit Gerbstoff gesättigt ist, mit schwach ammoniakalischen Flüssigkeiten, und noch eine Anzahl anderer auf das Gerben bezüglicher Fragen wirft er auf, deren Beantwortung er durch weitere Versuche anbahnen will.

Gerberei.

Kuhlmann hat eine Reihe von Aufsätzen veröffentlicht über die Befestigung der Farben auf den Geweben bei dem Färben. — Ein erster Aufsatz (1) betrifft Versuche über das Färbungsvermögen von Schiefsbaumwolle, verglichen mit dem von gewöhnlicher Baumwolle, die deshalb unternommen wurden, weil der Stickstoffgehalt manchmal als die Ursache davon betrachtet wurde, dafs die thierischen Substanzen leichter zu färben sind als die vegetabi-

Färberei.

(1) Compt. rend. XLII, 678; Dingl. pol. J. CXLII, 221, nach Polytechn. Centralbl. 1856, Lief. 14; J. pr. Chem. LXIX, 288; Chem. Gaz. 1856, 192.

Färberei. lischen. Kuhlmann fand, dafs Schiefsbaumwolle sich so gut wie gar nicht färben läfst; solche Schiefsbaumwolle aber, die nach längerem Stehen sich freiwillig zu zersetzen begonnen hatte, war leicht zu färben und nahm lebhaftere Farbentöne an, als gewöhnliche Baumwolle. — In einem zweiten Aufsatz (1) beschreibt Kuhlmann Versuche, wonach die Baumwolle durch Einwirkung von Salpetersäure oder einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure, wobei sie nicht oder doch nicht vollständig in Schiefsbaumwolle verwandelt wird, disponirt werden kann, färbende Substanzen eben so energisch zu absorbiren, wie es die theilweise zersetzte Schiefsbaumwolle that. In einem dritten Aufsatz (2) bespricht Kuhlmann namentlich das Mercer'sche Verfahren, Baumwolle mit Aetzlauge zu behandeln (3), und bemerkt, dafs so behandelte Baumwolle sich zwar auch lebhafter färbe, als gewöhnliche, doch weniger, als die mit Salpetersäure und Schwefelsäure behandelte. — In einem vierten Aufsatz (4) bespricht Kuhlmann endlich, wie neutrale thierische Substanzen, Albumin oder Caseïn z. B. (5), die Baumwolle zu lebhafterer Färbung disponiren. Er resumirt hier die Resultate seiner Versuche und kommt zu der Schlufsfolgerung, das Färben beruhe wesentlich auf einer Verbindung des Farbstoffs mit der im natürlichen Zustande befindlichen oder modificirten oder bereits in eine Verbindung übergeführten Gewebesubstanz, und der physikalische Zustand (die Structur) der letzteren spiele dabei nur eine untergeordnete Rolle; doch erkennt er an, dafs es schwierig sei zu entscheiden, welcher Antheil bei dem Färben der eigentlichen Verwandtschaftskraft und welcher einer blofsen Flächenanziehung zuzuschreiben sei.

(1) Compt. rend. XLII, 711; Dingl. pol. J. CXLII, 228, nach Polytechn. Centralbl. 1856, Lief. 14; J. pr. Chem. LXIX, 294; Chem. Gaz. 1856, 217. — (2) Compt. rend. XLIII, 900; Dingl. pol. J. CXLV, 57; Chem. Gaz. 1857, 58. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1851, 747; f. 1852, 823. — (4) Compt. rend. XLIII, 950; Instit. 1856, 410; Dingl. pol. J. CXLV, 57. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1853, 769.

Färberei.

E. Kopp (1) hat sich die Bereitung mehrerer neuer Beizen für Kattundruckereien in England patentiren lassen. Wir führen hier nur an, dafs seine Verfahren sich auf die Bereitung von Beizmitteln mittelst unterschwefligs. Alkalien statt essigs. beziehen, ferner auf die Ersetzung der essigs. Beizmittel durch solche, welche Arsensäure oder Phosphorsäure enthalten, endlich auf die Anwendung von chroms. Kupferoxyd und von essig-salpeters. Wismuthoxyd als Beizmittel.

Färben mit Krapp.

Ueber die Löslichkeit des Alizarins in Wasser vgl. S. 633. — Versuche, welche E. Schwartz (2) über die Darstellung des rothen Krapp-Farbstoffs im Zustande gröfster Reinheit und die Isolirung des ihn im Krapp und dessen Extracten begleitenden braunen Harzes anstellte, führten ihn zu den Resultaten, man erhalte das Alizarin am reinsten, wenn man ein alkoholisches Krapp-Extract, welches wenigstens das 35 fache Färbevermögen der Wurzel hat, auf Papier sublimire; von einem alkoholischen Krapp-Extract könne das braune Harz durch oft wiederholte Behandlung mit kochendem alaunhaltigem Wasser abgeschieden werden; das braune Harz, mit welchem der Farbstoff im Krapp verbunden ist, halte einen Theil des letzteren nach dem Krappfärben zurück und trage dadurch zum Verlust bei.

Woolbert (3) beschrieb die Darstellung eines ammoniakalisch-alkoholischen Krappextracts, welches sich besonders für den Zeugdruck eigne.

Pelouze (4) fand, dafs die zum Türkischroth-Färben geeigneten Oele (s. g. Tournant-Oele) Mischungen von neu-

(1) Aus dem Repertory of Patent-Inventions, Mai 1856, 406 in Dingl. pol. J. CXLI, 68; Chem. Centr. 1856, 645. — (2) Aus d. Bull. de la Soc. industr. de Mulhouse 1856, Nr. 135 in Dingl. pol. J. CXLII, 135; Chem. Centr. 1856, 937. — (3) Aus d. London-Journ. of Arts, April 1856, 215 in Dingl. pol. J. CXL, 287; aus Polytechn. Centralbl. 1856, 1471 in Chem. Centr. 1856, 944. — (4) Compt. rend. XLII, 1196; Dingl. pol. J. CXLI, 130; J. pr. Chem. LXIX, 459.

tralen Oelen und fetten Säuren sind, und dafs man ähnliche und zum Türkischroth-Färben gleich geeignete Oele erhalten kann durch die freiwillige Säuerung der Oele bei Einwirkung der sie in den Samen begleitenden Substanzen (1), oder durch directe Vermischung der käuflichen neutralen Oele mit fetten Säuren, namentlich der Oelsäure der Stearinkerzen-Fabriken. Er betrachtet es als wahrscheinlich, dafs auch durch Behandlung gewisser Oele, namentlich des Repsöls, mit einigen Procenten Schwefelsäure Mischungen von neutralen Oelen und fetten Säuren entstehen, die nach dem Auswaschen in der Türkischroth-Färberei anwendbar sind.

Färben mit Wau, Quercitronrinde u. a.

Ueber den Farbstoff des Wau's vgl. S. 634.

Liesching (2) liefs sich in England ein Verfahren patentiren, aus der Quercitronrinde und dem Wau Producte von gröfserem Färbevermögen zu erhalten; das Verfahren besteht im Wesentlichen darin, jene Substanzen entweder blofs mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure zu kochen, oder dieses Erhitzen mit Mineralsäuren nach vorläufiger Behandlung jener Farbmaterialien mit Alkalien anzuwenden. Das ausgewaschene Product aus Quercitronrinde nennt Liesching *Quercitrin* (3), das aus Wau *Luteolin;* beide sind, verglichen mit den ursprünglichen Farbematerialien, frei von Gerbstoff und Kalk, sind zwar in Wasser viel weniger löslich, zeigen sich aber geeigneter zum Färben durch gröfsere Verwandtschaft zu den Beizen und dadurch dafs sie lebhaftere und viel sattere Nuancen geben. Bestätigende Versuche dafür, dafs die Quercitronrinde durch Behandlung mit Schwefelsäure zu einem reineren und er-

(1) Jahresber. f. 1855, 529. — (2) Aus d. Repertory of Patent-Inventions, Januar 1856, 55 in Dingl. pol. J. CXXXIX, 131; Chem. Centr. 1856, 159. — (3) *Quercitrin* war bis dahin der unveränderte gelbe Farbstoff der Quercitronrinde genannt worden. Durch Behandlung des Quercitrins mit Mineralsäuren hatte es Rigaud (Jahresber. f. 1854, 616) in Zucker und eine als *Quercetin* bezeichnete Substanz gespalten, von welcher letzteren er bereits angab, dafs sie Gewebe viel reiner und lebhafter färbt, als das Quercitrin.

giebigeren Färbematerial wird, beschrieb G. Schäffer (1), und auch A. Schlumberger (2) erhielt sehr gute Resultate bei dem Färben mit Quercitronrinde, Wau und Sumach, wenn diese mit Schwefelsäure behandelt waren; auch Gelbbeeren, Cubaholz und Curcuma gewannen als Farbematerialien durch die Behandlung mit Schwefelsäure, nicht aber Lima-, Campeche- und Sandelholz, die im Gegentheil dadurch verschlechtert wurden. Bezüglich der Einzelnheiten müssen wir auf die Aufsätze selbst verweisen. — In welcher Art das s. g. *Flavin* bereitet wird, das in Form eines dunkelbraunen Pulvers aus Amerika nach England gebracht wird und hier als Surrogat der Quercitronrinde Anwendung findet (3), wahrscheinlich auch Nichts Anderes als der Farbestoff der letzteren ist (4), ist noch nicht bekannt geworden.

Oelfarbe.

Auf eine Abhandlung Chevreul's (5) über das Anstreichen mit Oelfarbe, namentlich mit weifser (Bleiweifs oder Zinkweifs enthaltender), und den Antheil, welchen die s. g. Siccative an dem Trocknen der Oelfarbe haben, können wir, bei der Ausdehnung der Untersuchungen, welche ein reiches Versuchsmaterial bieten, nur hinweisen.

Verschiedene Mineral-farben.

Gombertz (6) besprach das Permanentweifs (*blanc fixe*, gefällten schwefels. Baryt) und seine Darstellung; Habich die Fabrikation des Bremerblaus oder Bremergrüns und des Mineralgrüns (7), ferner des Chromgelbs,

(1) Aus d. Bull. de la Soc. industr. de Mulhouse, 1856, Nr. 36 in Dingl. pol. J. CXLIII, 212. — (2) Aus derselben Zeitschr. in Dingl. pol. J. CXLIII, 213. — (3) Nach Napier's Manual of the art of dyeing (Glasgow 1853) in Dingl. pol. J. CXL, 297; Chem. Centr. 1856, 493. — (4) Vgl. Muspratt in Dingl. pol. J. CXLII, 317. — (5) Ann. ch. phys. [3] XLVII, 209 bis 288 mit vielen Tabellen. — (6) Aus d. Monatsschrift d. Gewerbever. zu Köln, 1856, 34 in Dingl. pol. J. CXL, 77. — (7) Dingl. pol. J. CXXXIX, 32.

Verschiedene Mineral-farben.

Chromroths und Chromgrüns (1); R. Wagner (2) die Darstellung des Kobaltgrüns (Rinmann's Grün). Die auf das Ultramarin bezüglichen Publikationen sind bereits S. 357 ff. besprochen worden.

(1) Dingl. pol. J. CXL, 122. — (2) Aus d. bayer. Kunst- u. Gewerbeblatt, 1856, 88 in Dingl. pol. J. CXL, 282; Chem. Centr. 1856, 480; Chem. Gaz. 1856, 392.

Mineralogie.

Allgemeines.

Kokscharow hat seine Untersuchungen über russische Mineralien, und damit in Verbindung auch über die anderer Länder, fortgesetzt; das im Jahre 1856 Erschienene (1) enthält Angaben über Topas, Chromeisen, Molybdänglanz, Silberglanz, Chlorsilber, Bleiglanz und Nachträge zu dem früher über Brucit, Brookit und Glimmer Mitgetheilten. Wir kommen bei Topas, Molybdänglanz und Glimmer auf einige hauptsächlich wichtige Resultate dieser Untersuchungen zurück. — Die Kenntnifs der Mineralien Sardiniens wird durch Q. Sella erweitert, von welchem eine erste Publikation (2) in dieser Richtung hauptsächlich Angaben über Zwillingsbildungen von Kalkspath und Dolomit, von Quarz und von Schwefelkies von sardinischen Fundstätten (namentlich von Traversella) enthält.

Einschlüsse in Mineralien.

Gergens (3) machte Mittheilung über einige in den Chalcedon von Oberstein eingewachsene Mineralien (Schwerspath, Apatit, Braunspath). Ueber den Einschlufs von Schwefelkies in Quarz vgl. S. 831.

(1) Materialien zur Mineralogie Rufslands, II, Lieferungen 16 bis 21. — (2) Studii sulla mineralogia sarda, Torino 1856 (aus den Memorie della R. Accademia delle scienze di Torino [2] XVII). — (3) Jahrb. Miner, 1856, 22.

Metalloïde. Schwefel.

Hessenberg (1) beschrieb Schwefelkrystalle von Girgenti, an welchen $\breve{P}3$ vorherrscht, mit den untergeordnet auftretenden Flächen $\infty\bar{P}\infty$. P . $\frac{1}{4}\bar{P}\infty$ und den noch nicht beobachteten Flächen $\infty\breve{P}3$.

Diamant.

A. Favre (2) hat in einer Abhandlung über die künstliche Bildung von Mineralien erörtert, welche Aufschlüsse aus solchen Untersuchungen für die Erkenntnifs der Entstehung einzelner Mineralien hervorgehen können. Speciell erörtert er, was sich bezüglich der Entstehung des Diamants aus der Betrachtung der denselben begleitenden Mineralien folgern läfst, und da von diesen die grofse Mehrzahl aus Chlorverbindungen bei erhöhter Temperatur sich künstlich nachbilden läfst, schliefst Favre, auch der Diamant sei wohl in solcher Weise entstanden und für die Nachbildung desselben sei Chlorkohlenstoff der am meisten versprechende Ausgangspunkt.

Geschichtliche Notizen über den bekannten Diamanten *Koh-i-noor* theilte Maskelyne (3) mit; die Beschreibung mehrerer dem k. mineralogischen Museum zu Berlin neu zugekommener Diamanten gab G. Rose (4). Ueber den, bei den Steinschleifern als *Carbon* oder *Carbonat* bezeichneten schwarzen Diamant von Bahia in Brasilien (5) haben Descloizeaux (6) und Noeggerath (7) Mittheilungen gemacht, Delesse (8) über die Anwendung dieses Minerals zu Drehmeiseln, um harten Gesteinen (Granit, Porphyr u. a.) mit verhältnifsmäfsiger Leichtigkeit und in grofsem Mafsstab auf der Drehbank runde Formen zu geben.

(1) Mineralogische Notizen, aus den Abhandl. d. Senkenberg'schen naturf. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. II, 158. — (2) Arch. ph. nat. XXXI, 136; Bull. géol. [2] XIII, 307; Jahrb. Miner. 1856, 431. — (3) Aus d. Proceedings of the Ashmolean Society, Febr. 12, 1855, in Sill. Am. J. [2] XXII, 278. — (4) Berl. Acad. Ber. 1856, 652. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1849, 715; f. 1853, 774. — (6) Ann. min. [5] VIII, 304; Jahrb. Miner. 1857, 328. — (7) Aus d. Verhandl. d. niederrheinischen Gesellsch. 1855, Nov. 15 in Jahrb. Miner. 1857, 64. — (8) Matériaux de construction de l'exposition universelle de 1855 (Paris 1856), 17.

Graphit.

Ueber die künstliche Bildung von Graphit, namentlich in Hohöfen, hat K. C. v. Leonhard (1) Mittheilungen gemacht. Vgl. auch S. 350.

Metalle. Platin.

Ueber das Vorkommen von Platin in der Provinz Antioquia in Neu-Granada nach Mittheilungen von Jervis, und über die platin- und goldführenden Alluvionen des Districts Choco nach seinen eigenen Wahrnehmungen hat Boussingault (2) Angaben gemacht.

Kupfer.

Das Gediegen-Kupfer vom Oberen-See enthält nach Hautefeuille (3) aufser Silber auch etwas Quecksilber. Die Untersuchung einer gröfseren, noch mit Gangart (hauptsächlich Kalkspath) gemengten Masse ergab ihm 69,28 pC. Kupfer, 5,45 Silber, 0,02 Quecksilber, 25,25 Gangart.

Blei.

Ueber das Vorkommen von Gediegen-Blei in der Grube San Guillermo, Revier Zumelohuacan unweit Perote im Staat von Veracruz in Mexico hat auch, nach Mittheilungen von Majerus an G. A. Stein, Wöhler (4) Angaben gemacht, welche die von Nöggerath (5) gemachten bestätigen. Das Gediegen-Blei findet sich unregelmäfsig in einzelnen Partieen und Platten in einem feinblätterigen Bleiglanz eingewachsen (letzterer enthält nach Pugh's (6) Analyse 7,7 pC. Einfach-Schwefeleisen und nach Stein's Angabe 4 bis 6 Loth Silber im Centner) und hat alle Eigenschaften des reinen Blei's.

Eisen.

A. Hayes (7) beschrieb ein Stück Gediegen-Eisen, welches aus der Gegend des St. John's Flusses in Liberia in Afrika stammen soll. Seine Farbe ist heller grau als die des gewöhnlichen Schmiedeeisens; die Structur ist feinkrystallinisch, der des Meteoreisens ähnlich; der dichteste

(1) Jahrb. Miner. 1856, 398. — (2) Compt. rend. XLII, 917; Instit. 1856, 191. — (3) Compt. rend. XLIII, 166; J. pr. Chem. LXX, 250. — (4) Ann. Ch. Pharm. C, 127; J. pr. Chem. LXX, 192; Chem. Centr. 1856, 894. — (5) Jahresber. f. 1855, 906. — (6) Miscellaneous chemical analyses (Dissertation; Göttingen 1856), 28. — (7) Sill. Am. J. [2] XXI, 153; Instit. 1857, 126.

Theil desselben ergab das spec. Gew. 6,708; es enthält Quarz, Magneteisen und ein Silicat von Kalk und Natron (im Gesammtbetrag von 1,1 bis 1,6 pC.) in mikroscopischen Krystallen eingesprengt, ist im Uebrigen reines Eisen, ohne Beimischung von Kohlenstoff oder Schwefel.

Arsenide. Arsenikkies.

Baentsch (1) untersuchte den in der Löbejüner und Wettiner Steinkohlenformation (im Bezirk Merseburg) vorkommenden Arsenikkies. Derselbe findet sich in Kalkstein eingewachsen und bleibt bei dem Behandeln des letzteren mit verdünnter Salzsäure zurück. Häufig bildet er Sternchen, gebildet durch Drillings-Durchkreuzungszwillinge, welche ∞ P . P̆ ∞ zeigen und P̄ ∞ (dessen Winkel an der Hauptaxe 59°22′) als Zusammensetzungsfläche haben. Das spec. Gew. wurde = 5,36 bis 5,66 gefunden, die Zusammensetzung :

S	As	Fe	SiO_2	MgO	CaO	Summe
21,70	38,23	35,97	3,27	Spur	Spur	99,17

Baentsch ist geneigt, dafür die Formel $3 FeS_2 + 2 FeAs$ anzunehmen.

Zur Ermittelung, ob dem Arsenikkies stets die nämliche Zusammensetzung FeS_2, FeAs zukomme, untersuchte Behncke (2) mehrere Varietäten dieses Minerals :

I) von Sahla in Schweden, in ein theils aus bräunlich-grünem Talkschiefer, theils aus näher zu bestimmender körniger oder verworrenfaseriger grünlich-weißer Masse bestehendes Gestein eingewachsen; Krystalle, die in der Regel Zwillinge sind, mit einer Fläche des Prismas ∞P (von 112°) als Zwillingsebene. — II) von Altenberg bei Kupferberg in Schlesien; große auf derbe Massen aufgewachsene Krystalle ∞P . ¼P̆∞. — III) von Freiberg in Sachsen; einzelne Krystalle, in eine weiße erdige Masse eingewachsen. — IV) von Rothzechau bei Landeshuth in Schlesien; in einzelnen Krystallen und kleinen derben Parthieen in Chloritschiefer eingewachsen.

	Spec. Gew.	S	As	Sb	Fe	Summe
I)	5,821	18,52	42,05	1,10 *)	37,65	99,32
II)	6,042	20,25	43,78	1,05 **)	34,35	99,43
III)	6,046	20,38	44,88	—	34,32	99,58
IV)	6,086	19,77	44,02	0,92 †)	34,83	99,54
Formel :		19,68	45,96	—	34,36	100,00

*) mit Spur Bi. — **) mit Spur Cu. — †) mit Spur Cu u. Pb.

(1) Zeitschr. f. d. ges. Naturwissensch. VII, 372. — (2) Pogg. Ann. XCVIII, 184; Chem. Centr. 1856, 507.

Arsenikkies.

Die Resultate für II, III und IV stimmen mit den durch die Formel geforderten Werthen (welche der vorstehenden Zusammenstellung zugefügt sind) genügend überein; weniger ist dies der Fall für das Mineral I) von Sahla, dessen Zusammensetzung zu der Annahme führen könnte, es enthalte auf 6 Aeq. Schwefel 3 Aeq. Arsen und 7 Aeq. Eisen. Doch ist die Aufstellung einer besonderen Formel für dieses Mineral, bei der Gleichheit seiner Krystallform mit der der anderen Arsenikkiese, nicht gerechtfertigt.

Arsenikeisen.

Behncke untersuchte auch I) Arsenikeisen von Geyer in Sachsen, eine derbe Masse mit unebenem Bruche, in welcher kleine Krystalle von der Form des Arsenikkieses (doch liefsen die Flächen nicht zu, die Identität der Form durch Messungen zu beweisen) eingewachsen sind, und II) Arsenikeisen von Breitenbrunn in Sachsen, derbe Massen mit unebenem Bruch, an welchen sich auch manchmal Krystalle von der Form des Arsenikkieses befinden.

	Spec. Gew. in Stücken	Spec. Gew. d. Pulvers	S	As	Sb	Fe	Summe
I)	6,246	6,321	6,07	58,94	1,37	32,92	99,30
II)	7,282	7,259	1,10	69,85	1,05	27,41	99,41

Behncke berechnet, unter Voraussetzung, dafs der Schwefel von eingemengtem Arsenikkiese herrühre, dafs nach Abzug des Schwefels und der zur Bildung von Arsenikkies nöthigen Mengen Arsen und Eisen für das Arsenikeisen I) sich die Zusammensetzung Fe_2As[illegible], für das Arsenikeisen II) aber sich die Zusammensetzung FeAs ergiebt.

Sulfuride. Schwefelkies.

Ueber das Vorkommen von Schwefelkies (in der Combination $O . \frac{\infty O n}{2} . \infty O \infty$) als Einschlufs in wasserhellem Quarz (Fundort unbekannt) hat Kenngott (1) Mittheilungen gemacht. Sella (2) beschrieb Schwefelkies-Zwillinge von Valdieri und Traversella.

(1) Pogg. Ann. XCVIII, 168. — (2) In der S. 827 angef. Abhandl.

Bleiglanz. (Steinmannit.)

Nach Kenngott (1) ist das von Zippe (2) als Steinmannit bezeichnete Mineral von Przibram nur eine Varietät des Bleiglanzes.

Zinkblende.

Hessenberg (3) beschrieb Zinkblendekrystalle von Kapnik in Ungarn, welche untergeordnet auch die bisher noch nicht beobachteten Flächen $\frac{4 O 4}{2}$ und $\infty O 4$ zeigen. Er giebt zugleich eine Aufzählung der an der Zinkblende überhaupt beobachteten Flächen.

C. Kuhlemann (4) fand in schwarzer Zinkblende von Clausthal (von der Grube König Wilhelm; die Krystalle zeigen nur ∞O; spec. Gew. 4,07) im Mittel von zwei Analysen :

S	Zn	Fe	Cu	Cd	Sb	Summe
33,04	65,39	1,18	0,13	0,79	0,63	101,06.

Molybdänglanz.

Kokscharow (5) hält den Molybdänglanz, welchen man bisher als hexagonal krystallisirt betrachtete, für monoklinometrisch oder rhombisch; namentlich an Krystallen dieses Minerals von Nertschinsk überzeugte er sich, daſs die sechsseitigen Tafeln desselben ähnliche Drillingsbildungen sind, wie sie z. B. der Klinochlor (Ripidolith) (6) zeigt.

Ueber ein, derbe schwarze Massen bildendes Mineral, welches Vogl in der Eliasgrube zu Joachimsthal aufgefunden hat, dessen Bestandtheile nach Patera Molybdän, Schwefel, Wismuth, Kobalt, Eisen und etwas Kieselsäure sind (Patera betrachtet es als eine selbstständige Molybdänverbindung), und das von Haidinger als *Pateraït* benannt wurde, ist uns auſser diesen vorläufigen Nachrichten (7) Nichts bekannt geworden.

(1) Uebersicht der mineralog. Forschungen im Jahre 1855, 109. — (2) Jahrb. Miner. 1834, 655; Berzelius' Jahresber. XV, 206. — (3) In der S. 828 angef. Abhandl. — (4) Zeitschr. f. d. ges. Naturwissensch. VIII, 499. — (5) Materialien u. s. w. (vgl. S. 827) II, 267; Petersb. Acad. Bull. XIV, 311. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1854, 846. — (7) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt 1856, Hft. 1, 195; Jahrb. Miner. 1857, 324.

Realgar.

Hessenberg (1) hat eine Zusammenstellung der an dem Realgar beobachteten Flächen gegeben und Realgarkrystalle aus dem Binnenthale in Wallis und von Bereskow beschrieben. An den letzteren fand er die noch nicht beobachteten Flächen $\infty P 6$ und $+ 4 P 2$ (bezogen auf die von Naumann gewählte Grundform).

Grauspiefsglanzerz (Antimonglanz).

Von der Marck (2) bestätigte, dafs das Grauspiefsglanzerz von der Caspari-Zeche bei Arnsberg in Westphalen (3) arsenfrei ist. Dafs bei Arnsberg sich ein, abgesehen von einer sehr geringen Menge Quarz, chemisch reines Dreifach-Schwefelantimon natürlich findet, fand schon S. 388 Erwähnung. — Hessenberg (4) fand an dem Antimonglanz von Felsöbanya als neue Flächen $3 \check{P} 3$, $^5/_3 \check{P} 5$ und $^1/_3 \check{P} ^1/_2$, untergeordnet auftretend an $\infty P . \infty \check{P} \infty . P . ^1/_3 P . 2 \check{P} 2$.

Kupferwismutherz.

Im Anschlufs an die im vorigen Jahresberichte (5) besprochenen Erörterungen über die Zusammensetzung des Kupferwismutherzes von Wittichen hat R. Schneider (6) sich gegen die von Tobler für dieses Mineral aufgestellte Formel $2 Cu_2S, BiS_2$ erklärt und namentlich daran erinnert, dafs in dieser die Existenz der Verbindung BiS_2 vorausgesetzt wird, welche nicht erwiesen ist (7). Schneider beharrt bei der von ihm gegebenen Formel $3 Cu_2S + BiS_3 + x Bi$.

Rothgültigerz.

Sella (8) hat eine Uebersicht über die an dem Rothgültigerz vorkommenden Flächen, deren Zahl durch seine eigenen Untersuchungen beträchtlich vergröfsert worden ist, mit den Bezeichnungen nach Whewell und Miller, Levy und Dufrénoy, Dana, Naumann und Weifs gegeben.

(1) In der S. 828 angef. Abhandl. — (2) Arch. Pharm. [2] LXXXVI, 6; N. Jahrb. Pharm. V, 241; Chem. Centr. 1856, 388. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1849, 723. — (4) In der S. 828 angef. Abhandl. — (5) Jahresber. f. 1855, 911. — (6) Pogg. Ann. XCVII, 476. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1854, 855 f. — (8) Cimento III, 287.

Fahlerz.

Nach Borntráger's (1) Mittheilung analysirte Schindling das dunkle Fahlerz vom Rosenhöfer Zuge bei Clausthal mit nahezu denselben Resultaten, welche H. Rose (2) früher bei der Untersuchung desselben erhalten hatte. Schindling fand :

Cu	Fe	Ag	Zn	Sb	S	Summe
33,145	2,730	5,135	5,775	28,520	25,655	99,960.

C. Kuhlemann (3) untersuchte *A* die Fahlerzkrystalle von der Grube Silber-Segen bei Clausthal (der Kupferkiesüberzug war entfernt), und *B* spiegelnde Fahlerzkrystalle (mit $\frac{O}{2} . \frac{2O2}{2} . \infty O$; spec. Gew. 4,90) von Andreasberg

	S	Sb	As	Ag	Cu	Fe	Zn	Summe
A	25,54	27,64	—	3,18	34,59	6,28	3,43	100,61
B	25,22	27,38	0,67	1,58	37,18	3,94	5,00	100,97

(Annivit.)

Annivit nennt Brauns (4) ein, niemals krystallisirt gefundenes, wechselnd zusammengesetztes fahlerzartiges Mineral aus dem grünen Glimmerschiefer des Anniviers-Thales im Wallis; für eine Probe desselben fand er

Cu	Fe	Zn	Bi	Sb	As	S	Quarz	Summe
35,57	3,85	2,01	4,94	8,80	10,96	23,76	9,40	100,29

und er stellt dafür die Formel auf : 3 (3 RS, R_2S_3) + (4 RS, R_2S_3).

Bournonit.

C. Kuhlemann (5) fand in derbem Bournonit von der Grube Alter Segen bei Clausthal im Mittel von zwei Analysen :

S	Sb	Pb	Cu	Fe	Mn	Quarz	Summe
18,81	23,79	40,24	12,99	2,29	0,17	2,60	100,88.

Das Mangan und ein Theil des Eisens rührt vielleicht von beigemengtem Eisenspath her.

(1) Jahrb. Miner. 1856, 335. — (2) Pogg. Ann. XV, 576. — (3) Zeitschr. f. d. ges. Naturwissensch. VIII, 500. — (4) Aus d. Mitth. d. naturf. Gesellsch. in Bern 1854, Nr. 317, 57 in Kenngott's Uebers. d. miner. Forsch. im Jahre 1855, S. 120. Kenngott hält das Mineral für ein Fahlerzgemenge. — (5) Zeitschr. f. d. ges. Naturwissensch. VIII, 502.

Schilfglaserz.

Escosura (1) untersuchte das Schilfglaserz von der Grube Santa Cecilia bei Hiendelencina in Spanien. Dasselbe ist bleigrau bis stahlgrau, zeigt lebhaften Metallglanz, bald muschligen, bald körnigen Bruch, die Härte 2,5, das spec. Gew. 5,6 bis 5,7, ist spröde, giebt schwarzes Pulver. Es krystallisirt rhombisch und zeigt ein stark gestreiftes Prisma (dessen Winkel 74° und 145°?) und ein brachydiagonales Doma, dessen Flächen an der Hauptaxe unter 120° zusammenstofsen. Die Zusammensetzung wird angegeben

22,45 Ag; 31,90 Pb; 26,83 Sb; 17,60 S.

Kenngottit.

Kenngott (2) machte einige Angaben über ein neues Mineral von Felsöbanya in Ungarn, welches in tafelartigen monoklinometrischen Combinationen 0 P . + P . — P (die Winkel der Tafeln sind 42 und 138°; die Klinodiagonale verbindet die stumpfen Winkel) auf quarzigem Gestein aufgewachsen, eisenschwarz, mit einem dünnen Ueberzug eines Eisensinters bekleidet ist, schwarzen Strich, muschligen Bruch, die Härte 2,5, das spec. Gew. etwa = 6 hat, etwas spröde ist, vor dem Löthrohr auf der Kohle leicht zu einer schwarzen glänzenden Kugel schmilzt und in der Reductionsflamme zuletzt ein Silberkorn (etwa 30 pC. betragend) hinterläfst; aufser Silber enthält es noch Blei, Antimon und Schwefel als wesentliche Bestandtheile. — Haidinger (3) hat dieses Mineral als Kenngottit benannt.

Dufrénoysit. Arsenomelan. Sklerokias. Binnit.

In dem Jahresber. f. 1855, S. 913 f. wurde besprochen, dafs Damour früher als in dem Dolomit des Binnenthales in Wallis vorkommend ein als *Dufrénoysit* bezeichnetes Mineral beschrieben hatte, welches regulär krystallisirt sei und die Zusammensetzung 2 PbS, AsS_3 habe; dafs alsdann, nachdem Heufser auf das Vorkommen eines rhombisch-krystallisirenden grauen Schwefelmetalls neben einem regu-

(1) Aus d. Revista minera VI, 358 in Ann. min. [5] VIII, 495. — (2) Pogg. Ann. XCVIII, 165; Jahrb. Miner. 1856, 566. — (3) Wien. Acad. Ber. XXII, 236.

Dufrénoysit. Arsenomelan. Skleroklas. Binnit.

lär krystallisirenden aufmerksam gemacht (das erstere nannte Heufser *Binnit*), Sartorius von Waltershausen fand, es kommen neben dem regulär krystallisirenden Mineral, welchem er den Namen *Dufrénoysit* liefs und welches die Zusammensetzung R_2S, AsS_3 + RS haben solle, auch rhombisch krystallisirende graue Schwefelmetalle vor, welche von wechselnder Zusammensetzung und als Mischungen von zwei als isomorph betrachteten Mineralien, *Arsenomelan* PbS, AsS_3 und *Skleroklas* 2 PbS, AsS_3, aufzufassen seien. Weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand sind 1856 von Heufser und von Damour bekannt geworden und wir schliefsen die 1857 veröffentlichten Mittheilungen von Sartorius von Waltershausen gleich hier an.

Heufser (1) läfst, wie es Sartorius that, dem regulär krystallisirten grauen Schwefelmetall, das sich in dem Dolomit des Binnenthales findet, die Bezeichnung *Dufrénoysit;* er beobachtete an diesem Mineral, für welches die Formen ∞O und 2O2 angegeben waren, auch ∞O∞ . 2O2; ∞O∞ . ∞O . 2O2; ∞O∞ . ∞O . 2O2 . ³/₂O; ∞O∞ . ∞O . 2O2 . O . 6O6; der Bruch dieses Minerals ist muschelig, die Farbe des frischen Bruchs schwarz, mehr ins Bräunliche als ins Graue übergehend, der Strich kirschroth, die Härte etwas über der des Flufsspaths. Für die Bestimmung des spec. Gewichts oder eine Analyse war das vorhandene Material nicht hinreichend. — Für das in Säulen oder Nadeln vorkommende, rhombisch krystallisirende Mineral beharrt Heufser bei der Benennung *Binnit*, und er giebt an, dafs es sehr spröde ist, graue bis schwarze Farbe und vollkommen muscheligen Bruch hat, und ein dunkleres rothes Pulver giebt als der Dufrénoysit; das Mineral zeigt nach Heufser's Bestimmung ein (stark längsgestreiftes) Prisma ∞P mit ∞P̆∞ und einer Reihe brachydiagonaler Domen u. a.; Heufser's Messungen der Winkel

(1) Pogg. Ann. XCVII, 115; im Ausz. J. pr. Chem. LXIX, 125.

Dufrénoysit. Arsenomelan Skleroklas. Binnit.

schienen ihm nicht sich an die von Sartorius gegebenen Winkelmessungen anzuschliefsen.

Heufser's sowohl wie Sartorius' Winkelangaben fand Descloizeaux (1) wieder an sehr flächenreichen Krystallen des rhombischen Schwefelmetalls aus dem Binnenthal, an welchen er und Marignac Messungen anstellten. Nach Descloizeaux' Deutung der Flächen zeigen die Krystalle, welche gewöhnlich durch das Vorherrschen von $0\,P$ tafelartig erscheinen, aufser dieser Fläche eine Reihe brachydiagonaler und makrodiagonaler Domen mit $\infty\breve{P}\infty$ und $\infty\bar{P}\infty$, oder $\infty\breve{P}\infty$ und $\infty\bar{P}\infty$ mit verschiedenen Pyramiden, ∞P und brachydiagonalen Domen. Es ist die Neigung $\infty P : \infty P = 118^{0}1'$; $0\,P : \frac{1}{7}\breve{P}\infty = 175^{0}8'$, $0\,P : \frac{1}{5}\breve{P}\infty = 173^{0}12'$, $0\,P : \frac{1}{4}\breve{P}\infty = 171^{0}31'$, $0\,P : \frac{1}{3}\breve{P}\infty = 168^{0}45'$, $0\,P : \frac{1}{2}\breve{P}\infty = 163^{0}20'$, $0\,P : \frac{3}{4}\breve{P}\infty = 155^{0}24'$, $0\,P : \breve{P}\infty = 149^{0}1'$, $0\,P : 2\,\breve{P}\infty = 129^{0}58'$, $0\,P : \frac{5}{2}\breve{P}\infty = 123^{0}50'$; $0\,P : \frac{1}{2}\bar{P}\infty = 153^{0}35'$, $0\,P : \frac{5}{14}\bar{P}\infty = 160^{0}28'$, $0\,P : \frac{5}{12}\bar{P}\infty = 157^{0}31'$, $0\,P : \frac{5}{8}\bar{P}\infty = 148^{0}10'$, $0\,P : \frac{5}{4}\bar{P}\infty = 128^{0}51'$, $0\,P : \frac{5}{2}\bar{P}\infty = 111^{0}56'$ (weiter sind noch beobachtet $\frac{5}{6}\bar{P}\infty$, $\frac{5}{3}\bar{P}\infty$, $\infty\bar{P}\infty$, $\frac{8}{15}\breve{P}\infty$, $\frac{7}{8}\breve{P}\infty$, $\frac{7}{5}\breve{P}\infty$, $\frac{8}{5}\breve{P}\infty$, $\frac{7}{4}\breve{P}\infty$, $\frac{11}{6}\breve{P}\infty$, $\frac{11}{4}\breve{P}\infty$, $\frac{13}{4}\breve{P}\infty$, $\frac{15}{2}\breve{P}\infty$, $\infty\breve{P}\infty$); $0\,P : \frac{1}{2}P = 149^{0}55'$, $0\,P : \frac{5}{12}P = 154^{0}14'$, $0\,P : \frac{5}{16}P = 160^{0}6'$, $0\,P : \frac{5}{8}P = 144^{0}5'$, $0\,P : \frac{7}{8}P = 134^{0}36'$, $0\,P : \frac{7}{6}P = 126^{0}29'$, $0\,P : \frac{7}{4}P = 116^{0}15'$, $0\,P : \frac{7}{2}P = 103^{0}51'$, $0\,P : 4\,P = 102^{0}10'$. Deutliche Spaltbarkeit findet statt parallel $\infty\breve{P}\infty$ und parallel $0\,P$. Descloizeaux bewahrt diesem rhombisch krystallisirten Mineral, als dem für welches Damour die Zusammensetzung $2\,PbS, AsS_3$ gefunden, den Namen *Dufrénoysit*, und schlägt vor, das regulär krystallisirte *Binnit* zu nennen.

Auch Damour selbst will, wie Sartorius (2) mittheilt, die Bezeichnung *Dufrénoysit* dem, von Sartorius

(1) Ann. min. [5] VIII, 389; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XXIV, 117. — (2) Pogg. Ann. C, 587.

Dufrénoysit. Arsenomelan. Skleroklas. Binnit.

als *Skleroklas* benannten, Mineral 2 PbS, AsS_3 gewahrt wissen. Sartorius beharrt dabei, dafs die im Dolomit des Binnenthales vorkommenden nicht regulär krystallisirenden Schwefelmetalle in der Regel Mischungen von (auch rein vorkommendem) Skleroklas 2 PbS, AsS_3 und Arsenomelan PbS, AsS_3 seien, und er theilt zur weiteren Unterstützung dieser Ansicht neue Analysen mit, die theils mit Krystallstücken, theils mit derbem Mineral von Nason (I u. II) und von Uhrlaub (III u. IV; III ergab das spec. Gew. 5,074, IV das spec. Gew. 5,459) ausgeführt wurden :

	S	As	Pb	Ag	Fe	Summe
I	23,540	25,140	51,480	0,170	0,080	100,410
II	23,820	23,810	51,650	0,120	—	99,400
III	24,659	23,324	51,183	0,025	—	99,191
IV	24,046	23,948	51,397	0,024	—	99,415

Er berechnet diese Analysen wie die im vorhergehenden Jahresberichte mitgetheilten in genauester Uebereinstimmung mit den direct gefundenen Resultaten nach der Annahme, dafs die untersuchten Stücke Mischungen jener Substanzen nach wechselnden Verhältnissen gewesen seien.

Wasserfreie Oxyde. Bleiglätte.

Die den Bleiglanz und das Gediegen-Blei (vgl. S. 829) bei Zumelohuacan im Staate Veracruz begleitende Bleiglätte (1) bildet nach Pugh (2) eine feinkörnige krystallinische Masse von braunröthlicher, stellenweise graulicher oder hellgelber Farbe, ist etwas härter als Flufsspath, ergab das spec. Gew. 7,8 bis 8,0 und in zwei Analysen die Zusammensetzung :

PbO	Fe_2O_3	CO_2	SiO_2	S u. Verlust
92,91	5,57	1,38	Spur	0,14
92,40	4,85	1,38	0,14	1,23

Zinnstein.

Bezüglich der Krystallisation des Zinnsteins hat Hessenberg (3) mehrere Irrthümer berichtigt. Der einerseits

(1) Vgl. Jahresber. f. 1855, 916. — (2) Miscellaneous chemical analyses (Dissertation; Göttingen 1856), 25; Ann. Ch. Pharm. C, 128; J. pr. Chem. LXX, 192; Chem. Centr. 1856, 894. — (3) In der S. 828 angef. Abhandl.

ein-, andererseits ausspringende Winkel, welchen die Prismenflächen ∞ P eines Zinnsteinzwillings mit einander machen und welcher zu 129° 2′ angegeben wurde, ist = 133° 29′. Die Abstumpfungsflächen der Combinationskanten zwischen ∞ P und ∞ P ∞ sind, mindestens an den sächsischen und böhmischen Zinnsteinen, nicht ∞ P $^3/_2$ (wie gewöhnlich angegeben), sondern ∞ P 2.

Rutil.

Auch an dem Rutil ist nach Hessenberg das am häufigsten vorkommende symmetrisch-achtseitige Prisma ∞ P 2, nicht (wie gewöhnlich angegeben wird) ∞ P 3. Hessenberg glaubt, dafs die bisherige Annahme auf einer Verwechselung von ∞ P und ∞ P ∞ beruht habe, da ∞ P 2 : ∞ P = 161°34′ und ∞ P 2 : ∞ P ∞ = 153°26′, hingegen ∞ P 3 : ∞ P = 153° 26′ und ∞ P 3 : ∞ P ∞ = 161° 34′ ist.

Brookit.

Kokscharow (1) hat Brookitkrystalle von der Goldseife Atliansk im Ural und aus Nordwallis krystallographisch untersucht. Wiser (2) beschrieb den Brookit aus dem Grieserntbale im Canton Uri.

Titaneisen. (Iserin.)

Das Titaneisen, welches in dem Chloritschiefer von Harthau bei Chemnitz bald in Gestalt hexagonaler Tafeln, bald in dem Quarz und Braunspath anliegenden eisenschwarzen Lamellen vorkommt, fand O. Hesse (3) in zwei Analysen zusammengesetzt :

1) 52,52 TiO_2; 47,48 Fe_2O_3. 2) 53,50 TiO_2; 47,22 Fe_2O_3.

Zepharovich (4) beschreibt das Vorkommen von Iserin in dem Sande von Sió-Fok im Somogyer Comitat in Ungarn. Der in diesem Sande neben Quarz, Kalkstein u. a. vorkommende Iserin bildet unbestimmt eckige, manchmal aber deutlich regulär krystallisirte (O und ∞ O ∞ . O)

(1) Materialien u. s. w. (vgl. S. 827) II, 278; Petersb. Acad. Bull. XIV, 307. — (2) Jahrb. Miner. 1856, 15. — (3) Programm der Gewerbeschule zu Chemnitz, Ostern 1856, S. 10. — (4) Wien. Acad. Ber. XIX, 350.

Körner vom spec. Gew. 4,817; C. v. Hauer giebt ihm nach seinen Untersuchungen die Zusammensetzung:

27,04 FeO; 40,88 Fe_2O_3; 27,75 Ti_2O_3; 3,78 CaO (Summe 99,45).

In dem s. g. Magneteisen vom Silberberg bei Bodenmais fanden A. Vogel d. j. und Reischauer (1) 63,00 pC. Eisenoxyd, 17,79 Eisenoxydul und 18,53 Titansäure (Summe 99,30).

Magneteisen. Für das Magneteisen war schon früher angegeben worden, einzelne Varietäten desselben enthalten mehr Eisenoxyd, als der Formel FeO, Fe_2O_3 entspricht. Für Krystalle von Magneteisen von Pfitsch in Tyrol, welche frisch und unverändert zu sein schienen, fand nun G. G. Winkler (2) 19,66 pC. Eisenoxydul und 79,66 pC. Eisenoxyd (letzteres wurde aus der Lösung des Minerals in Salzsäure durch Fällen mit kohlens. Baryt von dem Oxydul getrennt), oder auf 1 Aeq. Oxydul fast 2 Aeq. Oxyd.

Eisenglanz. Scacchi (3) machte Mittheilungen über das Vorkommen von Eisenglanz unter den Producten der Eruption des Vesuvs 1855. Das Mineral fand sich in glänzenden Krystallen (als Rhomboëder mit 86°51′ Endkantenwinkel, und in hexagonalen Pyramiden, deren Flächen zu 0 P unter 141°48′ geneigt sind), in dünnen blutroth durchscheinenden Blättchen, und in Stalactiten und als Incrustationen. Auch fanden sich glänzende Reguläroctaëder, welche, parallel mit den Octaëderflächen, von sehr dünnen Eisenglanzblättchen (0 R . R) durchzogen waren. Ob die Hauptmasse dieser Octaëder aus Magneteisen oder Eisenglanz bestand, ist nicht deutlich angegeben. Scacchi betrachtet es als unentschieden, ob hier Pseudomorphosen von Eisenglanz nach Magneteisen vorliegen.

(1) Aus d. Berichten d. k. bayr. Acad. d. Wissensch. in Instit. 1857, 82. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 241. — (3) Aus Scacchi's Memoria sullo Incendio Vesuviano del mese di maggio 1855 (Napoli, 1855), 172 in Sill. Am. J. [2] XXII, 256.

Quarz.

Sella (1) beschrieb Zwillingsbildungen des Quarzes von Traversella u. a. Seiner Zusammenstellung der an dem Quarz beobachteten Flächen (2) wurde schon im vorhergehenden Jahresberichte, S. 919, erwähnt. Auch bezüglich der Untersuchungen von Kenngott (3) über eine gestörte Krystallbildung des Quarzes an einem Krystall von Pregratten in Tyrol, von G. vom Rath (4) über die Ueberwachsung eines gröfseren Quarzkrystalls mit kleinen Quarzkrystallen, von Zinnwald, von Hessenberg (5) über eine neue Trapezoëderfläche am Quarz und über das Vorkommen von Hyalith auf krystallisirtem Quarz, von Websky (6) über einige seltenere Flächen am Quarz und eigenthümliche Zeichnungen der Pyramidenflächen, und von V. v. Lang (7) über die Structur des Quarzes, speciell gleichfalls über regelmäfsige Zeichnungen der Pyramidenflächen, verweisen wir auf die unten angeführten Abhandlungen.

(Haytorit.)

Volkmann (8) kommt durch eine krystallographische Untersuchung des Haytorits, welcher als eine Pseudomorphose von Quarz nach Datolith betrachtet wird, zu dem Schlufs, der Haytorit, dessen Krystallform der des Datoliths allerdings ähnlich sei aber doch auch wesentliche Verschiedenheiten von dieser zeige, sei ein selbstständiges Mineral, wenigstens keine Pseudomorphose nach Datolith.

Wasserhaltige Oxyde. Völcknerit. (Hydrotalkit.)

Hermann (9) hatte die Ansicht ausgesprochen, der von ihm untersuchte Völcknerit (10) vom Ural möge im Wesentlichen identisch sein mit dem durch Hochstetter (11)

(1) In der S. 827 angef. Abhandl. — (2) Cimento III, 287. — (3) Pogg. Ann. XCVII, 628. — (4) Verhandl. d. naturhist. Ver. d. preufs. Rheinlande u. Westphalens XIII (1856), S. XCVI. — (5) In d. S. 828 angef. Abhandl. — (6) Pogg. Ann. XCIX, 296; vgl. V. v. Lang's Bemerkungen in Pogg. Ann. C, 351. — (7) Wien. Acad. Ber. XX, 392. — (8) Aus dem Bericht über die 8. Generalversammlung d. Clausthaler Vereins Maja in Jahrb. Miner. 1856, 562. — (9) Jahresber. f. 1849, 735. — (10) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1168. — (11) J. pr. Chem. XXVII, 376; Berzelius' Jahresber. XXIII, 281.

analysirten Hydrotalkit von Snarum. Rammelsberg (1) fand dies bestätigt; bei der Analyse des reinen weifsen Hydrotalkits von Snarum (die theilweise krummblätterigen Massen zertheilen sich bei dem Zerschlagen in parallele Fasern; sie ergaben das spec. Gew. 2,091) erhielt er :

CO_2	MgO	Al_2O_3	KO	Summe
2,61	37,27	19,25	41,59	100,72
6,05	38,18	17,78	37,99 *)	100,00
7,32	37,30	18,00	37,38 *)	100,00
7,30	37,04	18,87	37,38	100,59

*) aus der Differenz.

welche Resultate den von Hermann für den Völcknerit gefundenen nahe kommen. Bezüglich der Deutung jener Resultate schwankt Rammelsberg zwischen den Formeln MgO, Al_2O_3 + 4 (MgO, 3 HO) oder Al_2O_3, 3 HO + 5 (MgO, 2 HO); der Kohlensäuregehalt des Minerals ist dabei unberücksichtigt geblieben.

Silicate im Allgemeinen. Künstliche Silicate (Schlacken).

J. F. L. Hausmann (2) hat weitere Mittheilungen über krystallinische Schlacken und namentlich über Chytophyllit- und Chytostilbitschlacke gemacht. Er erinnert, dafs bei den verschiedenartigsten Hüttenprocessen Schlacken von gleicher stöchiometrischer Zusammensetzung entstehen können, dafs sich z. B. sehr häufig Schlacken von der Zusammensetzung des Chrysoliths, häufig auch von der des Augits finden. Er macht nun darauf aufmerksam, dafs auch Schlacken von der Zusammensetzung des *Chytophyllits* (3) häufiger vorkommen. So entspricht dieser Zusammensetzung (RO, SiO_3, wo SiO_3 theilweise durch Al_2O_3 vertreten) die Analyse der Schlacke, welche auf Kaafjords Kupferwerk in Norwegen fiel und deren Zusammensetzung nach Stromeyer's Analyse schon früher (4) mitgetheilt wurde, und

(1) Pogg. Ann. XCVII, 296; Chem. Centr. 1856, 153; Phil. Mag. [4] XI, 405. — (2) Nachrichten von d. Univ. u. d. k. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen 1856, Nr. 12; Instit. 1856, 397. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1850, 710. — (4) Jahresber. f. 1854, 778 bei »Krystallschlacke (2)«. Hausmann erinnert, dafs die Zahl 17,64 Eisenoxydul, und nicht Oxyd, bedeuten müsse.

Künstliche Silicate (Schlacken).

Hausmann, welcher ihre äufseren Eigenschaften untersuchte, fand auch diese, bis auf die Farbe, mit denen der von ihm zuerst als Chytophyllit benannten Schlacken nahe übereinstimmend. Des von Sandberger beobachteten Vorkommens chytophyllitartiger Schlacken auf nassauischen und rheinischen Hütten wurde schon früher (1) gedacht. — Mehrere dem Chytophyllit im Aeufseren ähnliche Schlacken ergaben nach Analysen, welche Geuther ausführte, ein anderes stöchiometrisches Zusammensetzungsverhältnifs, als das dem Chytophyllit beigelegte. Hausmann betrachtet die Zusammensetzung der folgenden Schlacken, deren Eigenschaften von ihm genau untersucht wurden, als im Wesentlichen der Hornblendemischung entsprechend : *A* einer blaugrauen strahligen Schlacke vom Eisenhohofen zu Geislautern bei Saarbrücken, von 2,711 spec. Gew.; *B* einer fahlgrauen, ausgezeichnet strahligen Schlacke von der Concordiahütte bei Coblenz (2), von 2,754 spec. Gew.; *C* einer grünlich-grauen strahligen Schlacke von der Königshütte in Schlesien, von 2,755 spec. Gew. Nach Geuther ist die Zusammensetzung dieser Schlacken :

	SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	MnO
A	43,00	11,61	38,33	2,09	3,97	1,00
B	49,36	8,14	33,07	0,87	3,21	5,35
C	48,64	10,29	32,67	1,24	4,28	2,88

Hausmann bezeichnet diese Schlacken, deren Zusammensetzungsverhältnifs im Wesentlichen das der Hornblende sei, als *Chytostilbit;* dieses Zusammensetzungsverhältnifs ergiebt sich indessen nur, wenn man die Thonerde als Kieselsäure vertretend betrachtet. Hausmann macht darauf aufmerksam, dafs bei ihnen einem gröfseren Gehalt an Kieselsäure ein kleinerer an Thonerde entspreche; er läfst es übrigens unentschieden, ob Al_2O_3 als SiO_3 ver-

(1) Jahresber. f. 1851, 768. — (2) Ueber andere krystallinische Schlacken, die hier gefallen, vgl. u. a. Jahresber. f. 1851, 766; f. 1855, 923.

tretend oder ob, Scherer's Ansichten gemäfs, 3 Al_2O_3 als 2 SiO_3 vertretend zu betrachten seien.

Wasserfreie Silicate mit Basen R_2O_3. Andalusit.

E. E. Schmid (1) veröffentlichte die Analysen von Andalusit *A* vom Katharinenberg bei Wunsiedel, *B* von Robschütz bei Meifsen und *C* von Bräunsdorf bei Freiberg, welche Pfingsten unter seiner Leitung ausgeführt hat; alle drei zeigten die Härte 7,5 und pfirsichblüthrothe Farbe, wurden durch starkes Glühen entfärbt unter Gewichtsverlust (dieser wurde nicht weiter berücksichtigt; er betrug bei *A* 2,1, bei *B* und *C* 1,2 pC.). Es wurde gefunden

	Spec. Gew.	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Summe
A	3,12	35,74	56,98	5,71	0,15	0,20	98,78
B	3,11	36,84	55,82	3,22	1,09	1,14	98,11
C	3,07	37,57	59,88	1,33	0,61	0,17	99,56

Bei Vernachlässigung der Basen RO ergiebt sich das Sauerstoffverhältnifs $SiO_3 : R_2O_3$ bei $A = 2 : 3{,}06$, bei $B = 2 : 2{,}77$, bei $C = 2 : 2{,}86$, nahe entsprechend der Formel $3\,R_2O_3, 2\,SiO_3$.

Staurolith.

Für die Zwillingskrystalle des Stauroliths, an welchen die Zusammensetzungsebene $^3/_2\,\breve{P}\,^3/_2$, gab Hessenberg (2) eine berichtigte Zeichnung.

Wasserfreie Silicate mit Basen RO. Zirkon.

Friedel (3) beschrieb Zirkonkrystalle von Serro-de-Frio in Brasilien, von brauner Farbe und 4,41 bis 4,47 spec. Gew.; sie zeigen u. a. 0 P, manchmal zugleich mit ∞ P stark vorherrschend.

Chandler (4) analysirte einen nordamerikanischen Zirkon (5), von brauner Farbe und 4,56 bis 4,61 spec. Gew. (nach dem Glühen 4,67 bis 4,65), mit folgenden Resultaten:

65,30 ZrO; 0,67 Fe_2O_3; 33,70 SiO_3; 0,41 HO (Summe 100,08)

Chrysolith.

Hessenberg (6) hat ein farbloses Chrysolithkryställchen vom Vesuv (mit Diopsid vorkommend) untersucht,

(1) Pogg. Ann. XCVII, 113; J. pr. Chem. LXIX, 128; Jahrb. Miner. 1857, 70. — (2) In der S. 828 angef. Abhandl. — (3) Ann. min. [5] IX, 629. — (4) Miscellaneous chemical researches (Dissertation; Göttingen 1856), 9. — (5) Nach Dana's Angabe (Sill. Am. J. [2] XXIV, 131) von Buncombe-County in Nord-Carolina. — (6) In der S. 828 angef. Abhandl.

Chrysolith.

welches zusammen mit P . 2 P̆ 2 . 2 P̆ ∞ . P̄ ∞ . ∞ P̆ ∞ . ∞ P̆ 3 . ∞ P̆ 2 auch ∞ P̆ 4/3 zeigt.

In der vollständigeren Mittheilung seiner Untersuchung des titanhaltigen Chrysoliths von Pfunders in Tyrol (1) giebt Damour (2) das spec. Gew. = 3,250 und als Resultate von zwei Analysen (die erste war schon früher mitgetheilt, aber das Eisen als Oxyd und auch der Wassergehalt etwas anders angegeben worden) :

SiO_2	TiO_2	MgO	FeO	MnO	HO	Summe
36,30	5,30	49,65	6,00	0,60	1,75	99,60
36,87	3,51	50,14	6,21	0,60	1,71	99,04

Damour ist geneigt, die Titansäure und das Wasser als wesentlich zur Constitution dieses Minerals gehörig zu betrachten.

Augit. Diopsid.

Hessenberg (3) hat die bisher am Augit beobachteten Flächen zusammengestellt und nach seinen Untersuchungen von Krystallen des gemeinen Augits von Arendal (*a*), des Diopsids vom Vesuv (*b*), von Pfunders (*c*) und von der Mussa-Alp (*d*) mehrere neue Flächen kennen gelehrt, nämlich + 3/2 P 3 (*a* u. *b*), ∞ P 5 (*c* u. *d*), + P 3 (*d*), + 5/3 P (*d*), − 2 P (*b* u. *d*) und + 1/2 P (*b*).

Rhodonit. (Pajsbergit.)

R. P. Greg (4) bestimmte die Form glänzender Krystalle des Rhodonits von Pajsberg's Eisengrube in Schweden (5). Er fand, wie Dauber (6), die Krystallform triklinometrisch, und auch seine Messungen der Winkel stimmen mit denen von Dauber nahe überein. Doch stellt Greg die Krystalle so, daſs die Analogie mit der Augitform hervortritt (7). Der Rhodonit zeigt dann ∞ P . ∞ P̆ ∞ (der Fläche ∞ P ∞ des Augits entsprechend; diese Fläche ist im Folgenden nach vorn gestellt gedacht) . ∞ P̄ ∞ (der Fläche (∞ P ∞) des Augits entsprechend) . 2 'P' (ent-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1855, 930. — (2) Ann. min. [5] VIII, 90. — (3) In der S. 828 angef. Abhandl. — (4) Phil. Mag. [4] XI, 196; Sill. Am. J. [2] XXII, 259. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1851, 768. — (6) Jahresber. f. 1855, 928. — (7) Vgl. daselbst, 929.

sprechend + 2 P) . 0 P. Greg bestimmte die Neigungen ∞ ',P : ∞ P', = 87°20', 0 P (unten) : ∞ ',P = 93°50', 0 P : ∞ P', = 110°40', ∞ ',P : ∞ P̆ ∞ = 136°20', ∞ ',P : ∞ P̄ ∞ = 138°20', ∞ ',P : 2 'P = 148°42', ∞ P', : 2 P' = 142°30', ∞' ,P : 2 P' = 86°35'. Die Spaltbarkeit ist sehr vollkommen parallel ∞ ',P und 0 P, weniger parallel ∞P',.

Hornblende. Für die dunkelgrüne, fast schwarze Hornblende, welche mit triklinometrischem Feldspath das Gestein des Berges von Avenas (in der früheren Provinz Beaujolais in Frankreich) zusammensetzt, giebt Drouot (1) als Resultat seiner Analyse :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO u. Alkali	Glühverl.
50,0	8,5	15,7	Spur	12,5	12,3 *)	1,0

*) Aus dem Verlust.

Dannemorit. A. Erdmann (2) beschrieb ein in den Eisengruben von Dannemora vorkommendes faseriges bis strahliges Mineral, dessen Individuen fest verwachsen sind, und welches gelbbraun bis grünlichgrau ist, das spec. Gew. 3,516 hat, vor dem Löthrohr schwarz wird und in dünnen Stücken zu dunkler Schlacke schmilzt. Es ergab die Zusammensetzung :

SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	MnO	FeO
48,89	1,46	0,73	2,92	8,46	38,21

nahezu der Formel 4 RO, 3 SiO_3 entsprechend, wo RO fast ganz durch Eisenoxydul repräsentirt ist. Kenngott schlägt für diese Hornblendeart den Namen Dannemorit vor.

Wasserfreie Silicate mit Basen R_2O_3 u. RO. Orthit. F. Stifft (3) analysirte den von G. Leonhard im Syenit bei Weinheim an der Bergstraſse aufgefundenen Orthit. Letzterer ist schwarz, giebt ein grünlich-graues Pulver, bildet meistens erbsengroſse und kleinere rundliche Körner mit derber oder strahliger Structur, selten Krystalle

(1) Ann. min. [5] VIII, 307; Jahrb. Miner. 1857, 345. — (2) Aus Dannemora jernmalmsfält i Upsala Län af A. Erdmann (Stockholm, 1851) in Kenngott's Uebersicht d. miner. Forsch. im Jahre 1855, 61. — (3) Jahrb. Miner. 1856, 395.

Orthit.

(ein solcher zeigt die Form des Epidots), hat Glasglanz, zum Fettglanz neigend, unvollkommen muscheligen Bruch, ist nur in den feinsten Splittern durchscheinend, hat die Härte des Feldspaths und das spec. Gew. 3,44 bis 3,47. Zwei Analysen (die untersuchten Proben bestanden gröfstentheils aus Krystallfragmenten) ergaben :

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	CeO u. LaO	MnO	YO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
1)	32,79	14,67	14,71	22,31	Spur	2,42	9,68	1,20	0,41	0,34	2,67	101,20
2)	35,08	14,70	15,81	18,91	Spur	1,47	9,45	1,19	0,40	0,34	2,67	100,02

Stifft nimmt, den Wassergehalt als unwesentlich betrachtend, die von Scheerer (1) aufgestellte Formel 2 (Al_2O_3, SiO_3) + 3 (3 RO, SiO_3) an.

Eudialyt. Eukolit.

Den Eukolit (2) betrachtet N. B. Möller (3) als identisch mit dem Eudialyt; grönländischer Eudialyt zeigte mit dem norwegischen Eukolit gleiches Aussehen und Löthrohrverhalten. — Auch Damour (4) erklärt diese beiden Mineralien für identisch. Nach ihm ist der norwegische Eukolit spaltbar nach den Flächen eines hexagonalen Prismas, optisch-einaxig (5), von demselben spec. Gew. wie der grönländische Eudialyt (Eukolit 3,007, Eudialyt 2,906), derselben Härte und demselben chemischen Verhalten. Er fand *A* in dem Eudialyt von Kangerdluarsuk in Grönland, *B* in dem Eukolit aus dem Zirkonsyenit von Brevig in Norwegen :

	SiO_3	TaO_2	Zr_2O_3	Ce_2O_3	FeO	LaO	CaO	MnO	NaO	Cl	Glüh-verl.	Summe
A	50,38	0,35	15,60	—	6,37	—	9,23	1,61	13,10	1,48	1,25	99,37
B	45,70	2,35	14,22	2,49	6,83	1,11	9,66	2,35	11,59	1,11	1,88	99,24

Damour nimmt, die Tantalsäure mit der Kieselsäure zusammenfassend, für den Eukolit die von Rammels-

(1) Pogg. Ann. LI, 407. 465; Berzelius' Jahresber. XXI, 204. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1208. — (3) Aus Nyt Magaz. för Naturvid. IX, Nr. 2, 186 in J. pr. Chem. LXIX, 318. — (4) Compt. rend. XLIII, 1197; Instit. 1857, 4; J. pr. Chem. LXX, 376; Phil. Mag. [4] XIII, 391. — (5) Entgegen einer früheren Angabe (Jahresber. f. 1855, 961). Damour giebt jetzt an, der Eukolit sei optisch negativ, der Eudialyt optisch positiv.

berg (1) für den Eudialyt gegebene Formel 6 RO, R_2O_3, 6 SiO_3 = 2 (3 RO, 2 SiO_3) + R_2O_3, 2 SiO_3 an.

Alvit. Zur Ergänzung ihrer früheren Angaben über den Alvit (2) theilen Forbes und Dahll (3) mit, dafs an den Alvitkrystallen (P . ∞ P . ∞ P ∞) P : P in den Endkanten = 123°30′, in den Seitenkanten = 84°2′, welche Winkel mit den für den Zirkon geltenden fast übereinstimmen. Der Alvit kommt im Granit bei Helle (in der Gegend von Arendal) auf rostfarbenem Feldspath aufgewachsen und von Quarz umhüllt vor, bei Alve (daselbst) in einer mit dünnen Glimmertafeln abwechselnden Feldspathlage, und der im Glimmer steckende Theil der Alvitkrystalle ist dünner und weniger vollständig ausgebildet als der im Feldspath befindliche.

Beryll (Davidsonit). Heddle (4) fand es bestätigt, dafs der s. g. Davidsonit identisch mit Beryll ist.

Granat. Nach Hessenberg (5) zeigt der Granat von Auerbach an der Bergstrafse aufser den gewöhnlichen Granatformen manchmal auch ∞O $^3/_2$ fast selbstständig, mit nur Spuren von 2 O 2, und die Combination 2 O 2 . ∞ O . 3 O $^3/_2$. ∞ O 2 . ∞ O $^3/_2$.

Damour (6) analysirte *A* den Melanit von Frascati und *B* hellgrünen Granat (∞ O oder kleine durchscheinende unkrystallinische Körner; spec. Gew. 3,85) von Zermatt, welcher hier in weifsem Asbest vorkommt :

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2
A	35,84	6,24	23,12	32,72	1,04	1,04
B	36,03	1,24	30,05	32,14	0,54	—

Skapolith. (Sarkolith.) Hessenberg (7) beschrieb einen Sarkolithkrystall vom Vesuv, welcher u. a. die Flächen 3 P zeigt. An russischen Skapolithen waren diese Flächen bereits von Kokscharow (8) beobachtet worden.

(1) Handwörterb. d. chem. Miner., II. Suppl., 50. — (2) Jahresber. f. 1855, 940. — (3) Aus Nyt Magaz. för Naturvid. IX, 14 in J. pr. Chem. LXIX, 352. — (4) Phil. Mag. [4] XII, 386; J. pr. Chem. LXX, 124. — (5) In der S. 828 angef. Abhandl. — (6) Instit. 1856, 441. — (7) In der S. 828 angef. Abhandl. — (8) Jahresber. f. 1854, 829.

Epidot.

Hessenberg (1) hat die bisher am Epidot beobachteten Flächen zusammengestellt und, nach seinen Untersuchungen an Krystallen von Zermatt und aus dem Oberalpthal (St. Gotthard), als neu angegeben die Flächen (bezogen auf die von Naumann gewählte Grundform) : $+ 2 P \, ^4/_3$, $- \, ^1/_2 P$, $+ P \, ^1/_5$, $- \, ^1/_4 P \infty$, $- 7 P \infty$, $- 7 P 7$ und ($^1/_3 P \infty$).

Zoisit.

Rammelsberg (2) hat Untersuchungen über den Zoisit und seine Beziehungen zum Epidot veröffentlicht. Er discutirt, in wie fern die krystallographischen Eigenschaften beider Mineralien ihre Vereinigung oder Trennung rechtfertigen, und dann, da von dieser Grundlage aus ein sicheres Resultat sich ihm nicht ergab, die Ergebnisse der chemischen Analysen, welche er mit Zoisiten von verschiedenen Fundorten ausführte. Er untersuchte Zoisit : I von der Saualpe in Kärnthen (3) (spec. Gew. 3,353), II von Gefrees im Fichtelgebirge (spec. Gew. 3,361), III von Goshen in Massachusets (spec. Gew. 3,341, nach dem Glühen 2,726), IV von Sterzing in Tyrol (spec. Gew. 3,352), V aus dem Thal Fusch im Pinzgau (spec. Gew. 3,251), VI vom Meiggerthal (Saasthal) am Monte Rosa (spec. Gew. 3,280). In der folgenden Zusammenstellung ist *a* die Analyse mit kohlens. Natron, *b* dieselbe auf wasserfreie Substanz berechnet, *c* die Analyse des geglühten Zoisits mit Salzsäure, *d* das Mittel aus *b* und *c*.

(1) In der S. 828 angef. Abhandl. — (2) Berl. Acad. Ber. 1856, 605; Pogg. Ann. C, 133; J. pr. Chem. LXX, 221; Chem. Centr. 1857, 115. — (3) Kulesza's Analyse dieses Zoisits (Jahresber. f. 1854, 822) ist nach Rammelsberg unrichtig; die hier gefundene Zirkonerde gehört nicht dem Zoisit an, sondern dem in ihn eingewachsenen Zirkon.

	I				II				III			
	a	b	c	d	a	b	c†)	d	a	b	c	d
SiO_2	40,08	41,15	41,87	41,51	40,21	41,07	41,30	41,18	40,00	40,92	41,04	40,98
Al_2O_3	28,70	29,47	28,32	28,90	29,00	29,62	31,19	30,40	30,16	30,86	31,91	31,38
Fe_2O_3	3,50	3,60	4,37	3,98	2,51	2,56	3,10	2,83	2,05	2,10	2,92	2,51
CaO	24,27	24,92	24,64	24,78	24,31	24,82	24,93	24,87	23,54	24,08	24,85	24,46
MgO	0,84	0,86	0,30	0,58	0,26	0,23	0,23	0,25	0,82	0,84	0,15	0,50
X *)	2,09	—	—	—	2,08	—	—	—	2,25	—	—	—
	98,48	100,00	99,50	99,75	98,37	98,34	100,75	99,53	98,82	98,80	100,87	99,83

*) Glühverlust. — †) Mittel von zwei Analysen.

	IV†)	V				VI			
		a	b	c	d	a	b	c	d
SiO_2 . . .	40,82	41,44	43,02	44,02	43,52	41,80	43,17	44,32	43,74
Al_2O_3 . . .	30,97	27,15	28,19	30,86	28,19	28,62	29,46	29,00	29,23
Fe_2O_3 . . .	2,11	2,94	3,05		3,05	2,82	2,90	3,45	3,18
CaO . . .	24,65	22,81	23,68	23,51	23,60	21,34	22,04	22,58	22,31
MgO . . .	0,24	1,23	1,28	1,24	1,26	0,66	0,68	0,54	0,59
KO . . .	—	—	—	—	—	—		0,93	0,93
X *) . . .	—	3,67	—	—	—	3,18	—	—	—
	98,79	99,24	99,22	99,63	99,62	98,42	98,25	100,82	99,98

*) Glühverlust. — †) wurde nur im geglühten Zustande untersucht.

Sämmtliche Analysen *(d)* geben das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 sehr nahe = 1 : 2 : 3 (schwankend innerhalb der Grenzen 1 : 1,94 - 2,16 : 2,95 - 3,36) und hiernach betrachtet Rammelsberg den Zoisit als mit dem Epidot gleich zusammengesetzt, im Wesentlichen als 3 CaO, SiO_3 + 2 (Al_2O_3, SiO_3). Die chemische Zusammensetzung spricht mithin für, wenigstens nicht gegen eine Vereinigung von Zoisit und Epidot. Rammelsberg erinnert, dafs dieselbe Formel auch noch dem Mejonit zukomme.

Lievrit (Ilvaït).

Descloizeaux (1) hat den Lievrit krystallographisch untersucht, namentlich Krystalle von Elba. Er fand daran die Flächen $0P . \bar{P}\infty . 3\bar{P}\infty . \infty\bar{P}\infty . 3\bar{P}3 . 2\bar{P}2 . \infty\bar{P}2 . P . \infty P . 2\breve{P}2 . \infty\breve{P}2 . 3\breve{P}3 . \infty\breve{P}3 . \infty\breve{P}4 : 2\breve{P}\infty . \infty\breve{P}\infty$.

(1) Ann. min. [5] VIII, 402; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XXIV, 122.

Lievrit (Ilvait).

Er bestimmte die Neigungen $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty$ an der Hauptaxe $= 112^0 49'$, $0P : \bar{P}\infty = 146^0 24'$, $0P : 2\check{P}\infty = 138^0 29'$, P:P in den schärferen Endkanten $= 117^0 27'$, in den stumpferen $= 139^0 31'$, in den Seitenkanten $= 77^0 12'$, $\infty P : \infty P$ im brachydiagonalen Hauptschnitt$=112^0 38'$ (berechnet; beobachtet 111^0 ungefähr), $\infty\check{P}2 : \infty\check{P}2$ daselbst $= 73^0 45'$.

Tobler (1) untersuchte auf F. Sandberger's Veranlassung den Lievrit von Herbornseelbach in Nassau. Das Mineral findet sich hier, an der Grenze der Diabasgesteine gegen die geschichteten Bildungen der Uebergangsformation, mit Eisenkiesel oder Quarz in derben Massen und in deren Klüften in Krystallen $\infty\check{P}2 . \bar{P}\infty . \infty P . P$, auch in strahligen und stänglichen Aggregaten; es ist blauschwarz, äufserlich braunschwarz, von Härte 6 und 3,711 spec. Gew. Die Analyse gab :

SiO_3	CaO	MnO	FeO	Fe_2O_3	HO	Summe
33,30	11,68	6,78	24,02	22,57	1,12	99,47

der Berzelius'schen Formel 3 CaO, SiO_3 + 2 (3 FeO, SiO_3) + 2 (Fe_2O_3, SiO_3) entsprechend.

Leucit.

Das Alkali in dem Leucit war früher ganz als Kali betrachtet worden. Awdejew (2) fand zuerst in dem Leucit von der Somma bei Neapel Natron (1,02 pC.), und Abich (3) dann eine sehr erhebliche Menge Natron (8,83 pC.) in s. g. glasigem Leucit aus der Lava vom Vesuv. Zur Aufklärung über den Natrongehalt des Leucits führte G. Bischof (4) folgende Analysen aus :

A Leucitkrystalle aus dem Leucitgestein von Rieden in der Nähe des Laacher See's (sie brausten mit Säuren etwas). — *B* Leucitkrystalle aus einem anderen Leucitgestein daselbst. — *C* Leucitgestein, vom Vesuv im April 1845 ausgeworfen. — *D* Leucitkrystalle, vom Vesuv 1847 ausgeworfen. — *E* Leucitbröckchen von einem grofsen Krystall von Rocca Monfina. *a* von der äufseren Kruste (a_1 die unmittelbaren Resultate der

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIX, 122; J. pr. Chem. LXIX, 319; Chem. Centr. 1856, 796. — (2) Pogg. Ann. LV, 107. — (3) Geolog. Beobacht., 128. — (4) Lehrb. d. chem. u. phys. Geologie II, 2288.

Leucit.

Analyse, a_2 nach Abzug des Glühverlusts, um die Resultate denen der folgenden Analysen vergleichbar zu machen), *b* unterhalb derselben, *c* nahe dem Kern.

		SiO_3	Al_2O_3 *)	Fe_2O_3	CaO	KO	NaO	Glühverl.	Summe
A		56,22	23,07	0,48	0,23	13,26	6,40	?	99,66
B		54,36	24,23	—	—	16,52	3,90	0,64	99,65
C		57,84 *)	22,85	0,14	0,20	12,45	6,04	0,59	100,11
D		56,49	22,99	—	0,04	15,21	3,77	1,48	99,98
E	a_1	57,28 †)	22,44	Spur	Spur	17,12	1,75	1,41	100,00
	a_2	58,10	22,76	Spur	Spur	17,36	1,78	—	100,00
	b	56,45 *)	24,35	Spur	Spur	17,48	1,98	—	100,21
	c	56,32 †)	23,99	Spur	Spur	17,54	2,15	—	100,00

*) etwas eisenhaltig. — †) aus der Differenz.

Bischof schliefst, dafs wohl jeder Leucit natronhaltig sei.

Das Letztere fand auch Rammelsberg (1), welcher Untersuchungen über den Leucit und seine Pseudomorphosen ausführte; doch fand dieser in unzersetztem Leucit nur $^1/_3$ bis $^2/_3$ pC. Natron, so grofse Natrongehalte, wie sie Abich und Bischof angegeben, aber nie (2). Das spec. Gewicht des frischen Leucits fand Rammelsberg = 2,48; seine Analysen, welche die für den Leucit schon lange angenommene Zusammensetzung bestätigen, erstrecken sich auf:

A regelmäfsige durchscheinende Krystalle von Glasglanz, im Inneren von Sprüngen durchsetzt, von der Eruption des Vesuvs am 22. April

(1) Pogg. Ann. XCVIII, 142; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1856, 148; J. pr. Chem. LXVIII, 288; Chem. Centr. 1856, 355. — (2) Ch. Sainte-Claire Deville (Compt. rend. XLII, 1171; Instit. 1856, 227) hat einige Angaben gemacht über die weifsen Körner der Vesuvlava, welche auch er als Leucit betrachtet. Solche Körner aus der Lava von 1856 und aus der alten Lava im Fosso-Grande ergaben das sp. Gew. 2,48, das Sauerstoffverhältnifs von Al_2O_3 : SiO_3 im Mittel von 4 (nicht mitgetheilten) Analysen = 3 : 8,2, aber einen gröfseren Gehalt von Basen RO, als der Leucitformel entspricht. Deville hebt hervor, dafs der Leucit der Vesuv-Laven viel mehr Natron enthalte, als der von der Somma; er habe das Atomverhältnifs von Natron und Kali gefunden in dem Leucit der Lava von 1855 = 2,09 : 1, in dem der Lava vom Fosso-Grande = 3,21 : 1, in 1847 ausgeworfenen Leucitkrystallen = 1,67 : 1.

Leucit.

1845. *B* derbe Leucitmasse, farblos und durchsichtig, mitten in einer porösen schwarzen Vesuvlava vom Jahre 1811 (1) eingewachsen. *C* Weifse Körner aus der nämlichen Lava; einzelne zeigen Leucitoëder-Flächen.

	SiO_3	Al_2O_3	KO	NaO	CaO	Glühverl.	Summe
A	56,24	23,02	19,88	0,56	—	0,52	100,22
A	56,05	23,16	20,04	0,30	—	0,52	100,07
A	57,15	23,24	19,46	0,63	—	0,52	101,00
B	56,10	23,22	20,59	0,57	—	—	100,48
C	56,25	23,26	20,04	0,48	0,32	—	100,40

Sämmtliche Analysen, namentlich aber die letzten, geben das Sauerstoffverhältnifs von RO : Al_2O_3 : SiO_3 sehr nahe = 1 : 3 : 8, entsprechend der Formel 3 KO, 2 SiO_3 + 3 (Al_2O_3, 2 SiO_3).

Von veränderten Leuciten untersuchte Rammelsberg zunächst diejenigen, welche sich in den Laven der Rocca Monfina, nordwestlich von Neapel, finden. Es kommen hier zwei Arten veränderter Leucite vor. — Die eine Art läfst sich leicht herausnehmen, zeigt eine rauhe dünne Rinde, ist im Innern oft ganz homogen, schwach durchscheinend und wachsglänzend, ist viel weniger hart, als frischer Leucit, und hat das spec. Gew. nur = 1,82. Rammelsberg's Analysen gaben für diesen veränderten Leucit, in Uebereinstimmung mit den von G. Bischof bei der Untersuchung desselben erhaltenen Resultaten :

SiO_3	Al_2O_3	KO	NaO	CaO	Glühverl.	Cl	Summe
56,83	22,32	19,88	0,09	0,24	0,60	0,03	99,99
55,90	23,98	18,74	0,42	0,25	0,89	Spur	100,18

wonach die Veränderung desselben weniger in einer Abänderung der Zusammensetzung, als in einer Auflockerung der Masse besteht. — Die zweite Art besteht aus einer wie Kaolin aussehenden weifsen zerreiblichen Masse, die bei dem Glühen 6 bis 10 pC. Wasser verliert. Analysirt wurden von der Masse eines so veränderten Krystalls nach

(1) Vgl. die Zusammensetzung derselben im Berichte über chemische Geologie.

Leucit. dem Auslesen eingewachsener schwarzer Augitpartikeln *A* ein Theil im Ganzen durch Aufschliefsen mit kohlens. Natron, *B* von einem anderen Theil nach dem Zerreiben und Schlämmen des mäfsig feinen Pulvers *a* die härteren Körner (mit Flufssäure), *b* die weichere abgeschlämmte Masse (Mittel der Resultate zweier Analysen mit Flufssäure und mit kohlens. Natron) :

	SiO_3	Al_2O_3	CaO	KO	NaO	HO
A	53,04	25,16	?	?	?	10,10
B a	53,32*)	26,25	0,66	1,98	8,76	9,03
B b	53,39	25,07	0,28	0,64	11,94	9,26

*) aus der Differenz.

Die härteren und die weicheren Theile haben also dieselbe Zusammensetzung. Rammelsberg leitet aus der Vergleichung dieser Zusammensetzung mit der des chemisch nicht veränderten Leucits ab, dafs bei dieser Art der Veränderung des Leucits, wo vielleicht natronhaltige Gewässer thätig waren, Kali durch Natron, jedoch bei weitem nicht durch sein Aequivalent an letzterem, ersetzt wurde, und dafs, bei Gleichbleiben des Thonerdegehalts, auch Kieselsäure fortgeführt wurde. Er erkennt übrigens die Masse als ein Gemenge an.

Ferner untersuchte Rammelsberg die Abänderungen von Leucit in älterer Vesuv-Lava, für welche Scacchi und Blum angegeben hatten, dafs der Leucit zu glasigem Feldspath umgewandelt sei. Er fand das Innere des umgewandelten Leucits aus einer wasserfreien grünlichweifsen krystallinischen, leicht zerreiblichen, meist in der Mitte des Krystalls eine Höhlung lassenden Masse bestehend, deren spec. Gew. 2,56 ist und die durch Salzsäure nur theilweise zersetzt wird. Gefunden wurde *a* in dem durch Salzsäure zersetzbaren, *b* (mittelst Flufssäure) in dem dadurch nicht zersetzbaren Theil, *A* in der Masse im Ganzen durch Addition von *a* und *b*, *B* durch Aufschliefsen mit Flufssäure, und zwar bei Untersuchung zweier verschiedener Proben I und II :

Leucit.

		SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	Summe
I	a	18,39	12,11	0,56	0,17	4,10	5,50	40,83
	b	39,91 *)	11,69	0,40	—	6,84	0,30	59,14
	A	58,30	23,80	0,96	0,17	10,94	5,80	99,97
	B	?	24,70	1,61	0,37	11,24	5,64	
II	a	24,00	12,47	0,71	—	2,86	5,25	45,29
	b	34,78 *)	11,58	—	—	8,64	Spur	55,00
	A	58,78	24,05	0,71	—	11,50	5,25	100,29
	B	?	25,40	0,40	—	10,36	7,38	

*) aus der Differenz.

Die Zusammensetzung der Masse im Ganzen könnte sie als einen Leucit betrachten lassen, welcher auf 2 At. Natron 3 At. Kali enthält. Die nur theilweise Zersetzbarkeit durch Salzsäure beweist aber das Gemengtsein der Masse, und G. Rose fand auch bei der mineralogischen Untersuchung derselben bestätigt, was Rammelsberg aus der chemischen Zusammensetzung der durch Salzsäure trennbaren Gemengtheile gefolgert, dafs diese veränderte Leucitmasse im Wesentlichen aus Nephelin und glasigem Feldspath besteht. Rammelsberg zeigt, dafs ein Gemenge von 4 At. Nephelin und 7 At. Feldspath (Orthoklas) genau die Zusammensetzung eines Kali-Natron-Leucits repräsentirt, und das spec. Gew. jener Umwandlungsmasse (2,56) ist auch das des Nephelins (2,56) und des glasigen Feldspaths (2,55). Es ist mithin hier eine Spaltung des Leucits zu Nephelin und glasigem Feldspath anzunehmen; unentschieden bleibt, ob der ursprüngliche Leucit das Natron schon enthielt oder dieses erst später von aufsen zugeführt wurde.

Ueber den vermeintlichen Leucit vom Kaiserstuhl im Breisgau und von Hohentwiel vgl. S. 863 f.

Orthoklas.

Hessenberg (1) hat — veranlafst dadurch, dafs manchmal, der Beschreibung der meisten Mineralogen entgegen, für den Adular die Neigung von 0 P zur Hauptaxe = 65° 47′ angegeben wird — bestätigt, dafs die Hauptspalt-

(1) In der S. 828 angef. Abhandl.

fläche 0P gegen die Hauptaxe unter 63°53′, + P∞ gegen die Hauptaxe unter 65°47′ geneigt ist. Derselbe beschrieb einen Adular-Vierling aus dem Binnenthal im Wallis, mit (2 P ∞) als Zusammensetzungsfläche.

(Glasiger Feldspath.)

Lewinstein (1) hat mehrere glasige Feldspathe (Sanidin) aus dem Flufsgebiete des Rheins untersucht: *A* einen grofsen klaren Krystall, bei Rokeskill in der Eifel lose in vulkanischem Sande gefunden (spec. Gew. = 2,578 nach G. Rose); *B* kleine etwas bräunliche Krystalle von demselben Fundort; *C* in Trachyt eingewachsene Krystalle von Perlenhardt; *D* kleine Krystalle, die sich nördlich am Fufse des Drachenfels im Trachytconglomerat zu grofsen Kugeln vereinigt finden (spec. Gew. 2,60); *E* kleine wasserhelle Krystalle von Pappelsberg im nördlichen Siebengebirge (spec. Gew. 2,616). Bei *Aa* wurde mit kohlens. Baryt aufgeschlossen, in den anderen Analysen mit Flufssäure und in den letzteren Fällen der Kieselsäuregehalt durch Aufschliefsen einer besonderen Portion des Minerals mit kohlens. Natron ermittelt (mit Ausnahme von *C* und *E*).

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO
A *a*	65,96	18,71	Spur	1,51	0,78	4,77	8,31
A *b*	66,65	18,91	Spur	1,49	0,76	4,45	7,47
B	66,50	16,69	1,36	0,35	1,48	4,93	8,44
C	65,26 *)	17,62	0,91	1,05	0,35	2,49	11,79
D	65,59	16,45	1,58	0,97	0,93	2,04	12,84
E	66,03 *)	17,87	0,52	0,47	0,19	6,08	8,86

*) aus der Differenz.

Wir müssen bezüglich der Einzelnheiten der Erörterung, in welche Lewinstein auf Grund seiner eigenen Analysen und der von Anderen ausgeführten eingeht, um die chemische Constitution des glasigen Feldspaths und seine Unterscheidung vom gemeinen Feldspath zu bestimmen, auf die Abhandlung selbst verweisen, und können hier nur

(1) J. pr. Chem. LXVIII, 98; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 748; Jahrb. Min. 1856, 563. Vgl. Jahresber. f. 1852, 860.

das Endresultat anführen : man habe den glasigen Feldspath als eine Varietät des gemeinen Feldspaths anzusehen, die sich von diesem nur durch ihr höheres spec. Gewicht und ihr Vorkommen unterscheidet. Ebenso müssen wir dahin verweisen hinsichtlich der Betrachtungen, welche Lewinstein der Sartorius'schen Theorie über die Constitution der Feldspathe (1) widmet und in welchen er die Gründe darlegt, die in chemischer und krystallographischer Hinsicht gegen diese Theorie sprechen. (Glasiger Feldspath.)

(Hyalophan.) Das von Sartorius von Waltershausen (2) als Hyalophan bezeichnete, wie Adular krystallisirende Mineral aus dem Dolomit des Binnenthals in Wallis scheint Heufser (3) für Adular zu halten, welcher Schwefelkies und Schwerspath (auch Bitterspath) eingeschlossen enthalte, woher der von Sartorius angegebene Schwefelsäuregehalt rühre; das von solchen Einschlüssen sorgfältig befreite adulurartig krystallisirte Mineral aus jenem Dolomit fand Heufser schwefelfrei und von Adular nicht verschieden. — Sartorius (4) widerspricht dem, sofern die frühere Untersuchung des Hyalophans mit wasserhellen Spaltungsstücken ausgeführt worden sei, auch das spec. Gew. des Hyalophans beträchtlich gröfser als das des Adulars sei. Er theilt jetzt die, von der früher angegebenen Zusammensetzung ganz abweichenden, Resultate von Analysen mit, welche Uhrlaub mit trüben, fast milchweifsen Hyalophankrystallen (spec. Gew. 2,901; *a* Aufschliefsen mit kohlens. Alkalien, *b* mit Flufssäure) anstellte :

	SiO_3	SO_3	Al_2O_3	BaO	CaO	MgO	NaO	KO	HO	Summe
a	45,653	4,117	19,415	21,050	0,774	0,701	?	?	0,540	
b	?	?	18,868	21,607	0,663	0,767	0,488	8,230	?	
Mittel	45,653	4,117	19,141	21,328	0,768	0,734	0,488	8,230	0,540	100,999

(1) Jahresber. f. 1853, 806. — (2) Jahresber. f. 1855, 946. — (3) Pogg. Ann. XCVII, 128. — (4) Pogg. Ann. C, 547.

Oligoklas.

Hessenberg (1) zieht aus seinen Messungen an Oligoklaskrystallen von Arendal, sowie aus dem seifenartigen, stets trüben Ansehen dieses Minerals den Schlufs, der Oligoklas sei lediglich ein veränderter Albit oder Periklin, deren Form er mehr oder weniger gut erhalten darstelle.

Albit.

Hessenberg beschrieb ferner das Vorkommen des Albits (eigenthümlicher Vierlinge) am Col du Bonhomme (am Montblanc), wo derselbe porphyrartig in ein schieferiges unkrystallinisches magnesiahaltiges Kalkgestein eingewachsen ist.

Anorthit.

Für den Anorthit vom Vesuv gab er eine Zusammenstellung der daran vorkommenden Flächen, unter welchen mehrere von ihm aufgefundene noch nicht für dieses Mineral angegeben waren.

Saussurit.

Chandler (2) untersuchte den Saussurit vom Zobten in Schlesien. Derselbe ist weifs bis grünlichweifs, zeigt unvollkommene Spaltbarkeit, wenig Glanz, die Härte 6 und das spec. Gew. 2,79, ist an den Ecken durchscheinend; er bildet mit schwärzlichgrüner Hornblende, die von G. Rose als Uralit betrachtet wird, ein grobkörniges Gestein, welches die Hauptmasse des Zobtenbergs ausmacht. Die Zusammensetzung ergab sich, im Mittel aus den Analysen durch Aufschliefsen mit kohlens. Alkali und mit Flufssäure:

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
51,76	26,82	1,77	12,96	0,35	0,62	4,61	0,68	99,57

Chandler betrachtet den Saussurit als aus der Zersetzung des Labradors hervorgehend, und den vom Zobten als zwischen dem von Neurode (3) und dem unzersetzten schlesischen Labrador (4) stehend.

Glimmer.

Für den monoklinometrisch aussehenden Glimmer vom Vesuv hatte Kokscharow (5) nachgewiesen, dafs der-

(1) In der S. 828 angef. Abhandl. — (2) Miscellaneous chemical researches (Dissertation; Göttingen 1856), 16. — (3) Jahresber. f. 1855, 945. — (4) Daselbst, 944. — (5) Jahresber. f. 1854, 834.

Glimmer.

selbe als rhombisch krystallisirt, mit parallelflächiger Hemiëdrie der Pyramiden, betrachtet werden kann, und er hatte damals bereits darauf aufmerksam gemacht, dafs der stumpfe Winkel von ∞P genau $= 120^0$, der basische Querschnitt einer Combination $\infty P . x \check{P} \infty$ ein reguläres Sechseck ist. Er hat jetzt (1) noch weiter bezüglich des Verhältnisses, das an diesem Mineral zwischen den Flächen der Domen $m \check{P} \infty$ und den Flächen der rhombischen Pyramiden $m P$ herrscht, erörtert, dafs die Flächen aller dieser Domen, die vorhanden sind, zu den Flächen der rhombischen Pyramiden der Hauptreihe in rationalen und sehr einfachen Verhältnissen stehen, und dafs speciell die Combination $P . 2 \check{P} \infty$ (welche letzteren Flächen an den Glimmerkrystallen indessen noch nicht beobachtet sind) geometrisch von einer wahren hexagonalen Pyramide nicht verschieden ist. Und bei der Untersuchung im polarisirten Lichte zeigten diese Glimmerkrystalle ganz das Verhalten der optisch-einaxigen Krystalle, das farbige Ringsystem mit einem schwarzen Kreuz. Kokscharow hebt hervor, dafs somit die geometrischen Eigenschaften — mit Ausnahme des Habitus einiger Krystalle —, das optische Verhalten und auch die Zusammensetzung des Glimmers vom Vesuv (sofern derselbe nach C. Bromeis' (2) Analyse ein Magnesia-Glimmer ist) sich vereinigen, diesen Glimmer als Biotit (einaxigen Glimmer) betrachten zu lassen. — Einen flächenreichen Glimmerkrystall vom Vesuv, an welchem sich u. a. die noch nicht beobachteten Flächen $4 \check{P} \infty$ und $\frac{2 \bar{P} \infty}{2}$ zeigen, beschrieb Hessenberg (3).

Wasserhaltige Silicate mit Basen R_2O_3. Kaolin.

C. v. Hauer (4) fand in s. g. Steinmark von Safzka im Banat:

(1) Materialien u. s. w. (vgl. S. 827) II, 291; Petersb. Acad. Bull. XIV, 299. — (2) Pogg. Ann. LV, 112. — (3) In der S. 828 angef. Abhandl. — (4) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt 1856, Hft. 2, 362. Bezüglich der Untersuchungen der Thone von verschiedenen österreichi-

		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	HO	Summe
1	(weifs)	45,19	37,92	—	0,93	15,01	99,05
2	(isabellgelb)	44,37	39,70	Spur	0,95	15,53	100,55
3	(rothbraun)	44,54	33,00	5,35	0,51	15,90	99,30

und er bemerkt, dafs die Zusammensetzung der des Kaolins nach der Formel 3 Al_2O_3, 4 SiO_3 + 6 HO entspricht, nur dafs die (lufttrocken analysirte) Substanz etwas mehr Wasser ergab.

Wasserhaltige Silicate mit Basen RO. Chlorophäit.

Jenzsch's Aufstellung der neuen Species Chlorophänerit (1) veranlafste Kenngott (2), die im Wiener k. k. Mineraliencabinet befindlichen Exemplare des Chlorophäits zu vergleichen, und er überzeugte sich, dafs unter diesem Namen von dem ächten Chlorophäit verschiedene Mineralien in den Handel gebracht werden.

Demidoffit.

Demidoffit nennt N. Nordenskiöld (3) ein, bisher als blauer Malachit aufgeführtes Mineral von Nijon Taguil (Nischne Tagilsk ?) im Ural, wo es den Malachit in sehr dünnen Schichten überdeckt. Seine ziemlich spiegelnde Oberfläche ist sehr feinrissig, die Farbe himmelblau, bisweilen mit einem Stich in Grün; es ist amorph, durchscheinend an den Kanten, brüchig, von Gypshärte und 2,25 spec. Gew. Die Analyse ergab :

SiO_3	Al_2O_3	CuO	MgO	HO	PO_5
31,55	0,53	33,14	3,15	23,08	10,22.

Wasserhaltige Silicate mit Basen R_2O_3 u. RO. Killinit.

Galbraith (4) fand in dem Killinit *A* vom Dalkey-Steinbruch (Grafschaft Dublin; spec. Gew. 2,68 bis 2,69), *B* von Killiney :

schen Localitäten durch C. v. Hauer (Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt 1856, Hft. 1, 154. 158; Hft. 3, 603), der Mittheilungen B. Kerl's (Zeitschr. f. d. ges. Naturwissensch. VII, 14) über den am Kahlenberge bei Clausthal vorkommenden Thon, und der Analysen Hambley's und Spiller's (Chem. Gaz. 1856, 100; Chem. Centr. 1856, 590) von feuerfestem Glascote-Thon und Porcellanerde verweisen wir auf die Aufsätze. — (1) Jahresber. f. 1855, 957. — (2) Uebersicht d. mineral. Forsch. im Jahre 1855, 40. — (3) Aus d. Bull. de la soc. des nat. de Moscou 1856, 120 in Zeitschr. f. d. ges. Naturwissensch. VIII, 543; Sill. Am. J. [2] XXIV, 116. — (4) Aus J. Geol. Soc. Dublin, VI, 165 in Sill. Am. J. [2] XXII, 257.

Killinit.

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
A	50,11	29,87	2,28	0,84	1,08	6,71	0,60	8,08	98,42
B	50,46	30,18	3,58	—	1,09	4,81	0,95	7,58	98,54

Lithion war nicht darin enthallen, wie denn überhaupt die Resultate Galbraith's von denen Mallet's (1) abweisen und sich den früher von Lehunt und Blyth erhaltenen nähern. Galbraith giebt die Formel RO, SiO_3 + 2 Al_2O_3, 3 SiO_3 + 3 HO.

Natrolith (Galaktit).

Wie schon früher vermuthet wurde (2), ist der Galaktit identisch mit Natrolith. Heddle (3) erhielt bei der Analyse der s. g. Galaktite von verschiedenen Fundorten Schottlands, *A* von Glenfarg in Fifeshire *a* der weifsen, *b* der rothen Varietät, *B* von den Campsie-Hills, *C* von Bishoptown *a* der weifsen, *b* der röthlichen Varietät, ferner bei der Analyse des Natroliths *D* von Bowling bei Kilpatrick und *E* von Dumbarton Moor die folgenden Resultate :

	SiO_3	Al_2O_3	CaO	NaO	MgO	Fe_2O_3	HO	Summe
A *a*	48,24	27,00	0,82	14,82	—	—	9,24	100,12
A *b*	47,84	27,11	4,31	11,30	—	—	10,24	100,80
B	47,32	27,36	2,63	13,35	—	—	10,39	101,05
C *a*	47,60	26,60	0,16	15,86	—	—	9,56	99,78
C *b*	47,76	27,20	0,93	14,28	—	—	9,56	99,72
D	48,03	25,26	2,31	13,98	0,40	0,86	9,72	100,56
E	46,96	26,91	3,76	12,83	—	—	9,50	99,96

Laumontit.

Gericke (4) analysirte den Laumontit aus dem Sarnthale bei Botzen, wo derselbe im Porphyr in röthlichen vierseitigen Prismen, die in Folge theilweiser Verwitterung leicht zerbröcklich sind, blätterig und auch erdig vorkommt. Sein spec. Gew. ist 2,280. Die Analyse, nach dem Trocknen bei 100°, ergab *A* für blätterige Aggregate, die vielleicht Verunreinigungen einschlossen, *B* für reinste Krystallfragmente, *C* für Stücke mit besonders frischem Bruch die

(1) Jahresber. f. 1853, 805. — (2) Jahresber. f. 1854, 841. — (3) Phil. Mag. [4] XI, 272; J. pr. Chem. LXVIII, 359; Chem. Centr. 1856, 895. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCIX, 110; im Ausz. J. pr. Chem. LXIX, 319; Chem. Centr. 1856, 795.

Laumontit. unten aufgeführten Resultate. Ferner analysirte er, gleichfalls nach dem Trocknen bei 100°, Laumontit aus dem Plauenschen Grunde bei Dresden (spec. Gew. 2,310) mit den unter *D* angegebenen Resultaten.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	NaO	HO	Summe
A	54,025	22,405	0,194	11,775	1,309	10,993	100,701
B	53,328	20,775	0,386	12,185	2,538	10,448	99,610
C	54,484	21,562	0,274	12,146	1,086	12,185	101,737
D	53,161	22,757	0,149	9,334	3,316	11,899	100,616

Die Analysen *C* und *D* entsprechen der Formel 3 RO, $2 SiO_3 + 3 (R_2O_3, 2 SiO_3) + 9$ HO, welche 3 HO weniger enthält als die jetzt gewöhnlich für den Laumontit angenommene Formel. Wenn aber das bei 100° entweichende Wasser als zur Constitution des Laumontits gehörig betrachtet wird (dessen Wassergehalt dann für *A* = 15,759, für *C* = 16,194, für *D* = 15,338 pC.), so stimmt die so berichtigte Zusammensetzung mit der für den Laumontit gewöhnlich angenommenen Formel überein. — Gericke betrachtet es als wahrscheinlich, dafs der Caporcianit und vielleicht auch der Leonhardit nur verwitterter Laumontit sei.

J. W. Mallet (1) untersuchte ein Mineral von der Insel Skye (Schottland), welches eine leicht zerbrechliche fein krystallinische Masse bildete (die fast farblosen einzelnen Krystalle erschienen unter dem Mikroscop als prismatische, anscheinend monoklinometrische Formen), die Härte etwas über 3 und das spec. Gew. 2,252 hatte; dasselbe gelatinirte bei Einwirkung von Salzsäure und ergab :

SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	KO*)	HO	Summe
53,95	20,13	12,86	Spur	0,87	12,42	100,23

*) mit etwas Natron.

Mit Vernachlässigung der kleinen Menge Alkali gab Mallet die Formel: $2 (CaO, SiO_3) + 2 (Al_2O_3, 2 SiO_3) + 7$ HO; er betrachtete das Mineral als ein eigenthüm-

(1) Sill. Am. J. [2] XXII, 179; Phil. Mag. [4] XII, 406; J. pr. Chem. LXX, 188.

liches. Heddle (1) ist der Ansicht, dafs dieses Mineral wohl nur ein etwas verwitterter Laumontit (2) sei.

Savit.

Nach Breithaupt (3) krystallisirt der Savit (4) nicht quadratisch, sondern rhombisch; $\infty P : \infty P = 91^{0}41'$.

Parastilbit.

Sartorius von Waltershausen (5) hat das schon früher (6) erwähnte, dem Epistilbit nahe stehende Mineral von Thyrill am Hvalfjordr in Island, welches er als Parastilbit bezeichnet, genauer beschrieben. Es ist etwas härter als der Epistilbit, von 2,30 spec. Gew., weifs, glasglänzend, zeigt die Flächen ∞P ($43^{0}21'$ und $136^{0}39'$) und $\bar{P}\infty$ ($110^{0}51'$ oben), ist spaltbar parallel $\infty \bar{P} \infty$. Sartorius' Resultate bezüglich der Zusammensetzung sind schon früher (7) mitgetheilt worden.

Epistilbit.

An fast wasserhellem Epistilbit von Bernfjord in Island fand Sartorius $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty$ oben $= 110^{0}13'$ und $\infty P : \infty P = 44^{0}26'$.

Analcim.

Nach C. Stamm (8) ist das bisher für Leucit gehaltene (9), am Eichberg bei Rothweil am Kaiserstuhl im Breisgau in porphyrartigem Trachyt vorkommende, weifse bis gelblich-weifse, in Ikositetraëdern 2 O 2 krystallisirte Mineral Analcim. Die Krystalle zeigen niemals Glasglanz und kommen in allen Stadien der Verwitterung vor. Die am wenigsten zersetzt erscheinenden, sorgfältig ausgesuchten Krystalle ergaben ;

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	KO	NaO	HO	PO_5	Summe
54,02	22,55	1,85	0,57	2,91	0,71	10,14	8,93	Spur	101,18

der Analcimformel 3 NaO, 2 SiO_3 + 3 (Al_2O_3, 2 SiO_3) + 6 HO entsprechend. — F. Sandberger bemerkt hierzu,

(1) Phil. Mag. [4] XII, 552. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 870. — (3) Aus d. berg- u. hüttenm. Zeitung 1855, 223 in Kenngott's Uebers. d. miner. Forschungen im Jahre 1855, 122. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1852, 873. — (5) Pogg. Ann. XCIX, 170; J. pr. Chem. LXX, 506. — (6) Jahresber. f. 1853, 818. — (7) Daselbst. — (8) Ann. Ch. Pharm. XCIX, 287; J. pr. Chem. LXIX, 471; Chem. Centr. 1856, 925. — (9) Vgl. Schill's Analyse im Jahresber. f. 1855, 941.

dafs auch das bei Hohentwiel im Klingstein vorkommende, als Leucit betrachtete Mineral Analcim ist, und als einziger Fundort des Leucits in Deutschland Rieden am Laacher See übrig bleibt.

(Eudnophit). Weibye's Eudnophit (1), welcher dieselbe Zusammensetzung wie der Analcim aber rhombische Krystallform haben soll, ist nach N. B. Möller (2) vom Analcim überhaupt nicht verschieden.

Pennin. Heufser (3) hat Zweifel erhoben, ob der Pennin wirklich rhomboëdrisch krystallisirt sei; durchsichtige Spaltungsstücke zeigten im polarisirten Lichte Nichts von dem Verhalten optisch-einaxiger Krystalle.

Voigtit. E. E. Schmid (4) beschrieb ein als Voigtit bezeichnetes Mineral, welches in dem Granit am westlichen Ende des Ehrenbergs bei Ilmenau an der Stelle des Glimmers auftritt. Das Mineral findet sich nur sehr selten unverwittert; es bildet lange schmale, bis zu 1^{mm} dicke Blättchen, spaltet sehr vollkommen parallel der Blattfläche, ist lauchgrün, nur in Flittern grün durchscheinend (bei dem Verwittern zieht sich die Farbe ins Gelbe und Braune); es hat perlmutterartigen Fettglanz, die Härte etwas über 2, das spec. Gew. 2,91. Im Glasröhrchen erhitzt verliert es Wasser, blättert sich dabei bedeutend auf, wird dunkelbraun und metallglänzend. Vor dem Löthrohr schmilzt es leicht zu schwarzem Glas und giebt es die Eisenoxydreactionen. Salzsäure greift es schon in der Kälte an, und es entsteht eine gelbe Lösung; das ungelöst Bleibende wird nach einigen Tagen farblos. Die Analyse gab :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	NaO	HO	Summe
33,88	13,40	8,42	23,01	7,54	2,04	0,96	9,87	99,07

(1) Jahresber. f. 1850, 734. — (2) Aus Nyt Magaz. för Naturvid. IX, Nr. 2, 186 in J. pr. Chem. LXIX, 318. — (3) Pogg. Ann. XCIX, 174. — (4) Pogg. Ann. XCVII, 108; J. pr. Chem. LXIX, 127.

der Formel 3 RO, SiO_2 + R_2O_3 , SiO_2 + 3 HO entsprechend, welche bis auf den Wassergehalt die des Biotits ist (1).

Chlorit (Topfstein).

Delesse (2) erinnert, dafs der s. g. Topfstein stets ein Aggregat von Mineralien ist; eine Varietät, welche er als Chlorit-Topfstein unterscheidet, besteht vorzugsweise aus Chlorit (I u. II), der Steatit- oder der Talk-Topfstein (III u. IV) aus Steatit oder Talk, und eigentlichen Topfstein nennt er denjenigen, in welchem nicht mehr ein einfaches Mineral vorherrscht (z. B. V). Häufig findet sich in den Topfsteinen kohlens. Kalk, auch Magneteisen, seltener Schwefelkies eingesprengt.

Delesse untersuchte gemeinsam mit Brivet :

I Dunkelgrünen Topfstein von Drontheim, mit verworren gelagerten Chloritblättchen und etwas eingesprengtem titanhaltigem Magneteisen. — II Graulichgrünen Topfstein von Potton in Nieder-Canada, mit Chloritblättchen, die ihm ein Schiefergefüge geben. — III Graulichgrünen Topfstein von Chiavenna (Schweiz), mit grofsen Blättern grünlichweifsen silberglänzenden Talkes, mikroscopischen Blättchen von dunkelgrünem Chlorit, Magneteisen und Magnesia- und Eisenoxydul-Carbonat. — IV Graulichgrünen Topfstein von Kvikne in Norwegen, mit faserig-blätterigem Gefüge, Magneteisen und Magnesia- und Eisenoxydul-Carbonat enthaltend. — V Grauen, etwas schieferigen Topfstein von Kutnagherry in Indien, dunkelgrünen Chlorit und graulichen Talk zu etwa gleichen Theilen enthaltend.

	I	II	III	IV	V
SiO_2	27,53	29,88	36,57	38,53	47,12
Al_2O_3	29,65 *)	29,53	1,75	3,55	8,07
Fe_2O_3			5,85	8,20	3,82
MgO †)	29,27	28,32	35,39 **)	31,45	32,49
CaO	1,50	0,77	1,44	4,02	—
HO	12,05	11,50	4,97	4,25	8,50
CO_2	—	—	14,08	10,00	—

†) aus der Differenz. — *) mit etwas Titansäure. — **) mit etwas Manganoxydul.

Steatit.

Den Völcknerit (vgl. S. 841 f.) begleitet an seinen beiden Fundorten, am Ural und in Norwegen, ein derbes, gewöhnlich als Steatit bezeichnetes Mineral, welches von dem ersteren Fundort durch Hermann (3), von dem letzteren u. a.

(1) Dana (Sill. Am. J. [2] XXII, 262) erinnert an das ähnlich zusammengesetzte Mineral von Prefsburg, welches C. v. Hauer (Jahresber. f. 1853, 812) analysirte. — (2) Ann. min. [5] X, 333; Instit. 1857, 259; theilweise Arch. ph. nat. XXXIII, 213. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1196.

durch Rammelsberg (1) analysirt worden war. Rammelsberg macht jetzt (2) darauf aufmerksam, dafs die Zusammensetzung des Steatits vom Ural durch $6\ MgO,\ SiO_3 + 2\ Al_2O_3,\ SiO_3 + 6\ HO$, die des norwegischen durch $2\ (3\ MgO,\ SiO_3) + Al_2O_3,\ SiO_3 + 6\ HO$ ausdrückbar ist.

Silicate mit Chloriden, Fluoriden, Boraten, Titanaten. Sodalith.

Hessenberg (3) beschrieb Zwillingsverwachsungen des Sodaliths vom Vesuv; aufser den (auch am Laacher See vorkommenden) Durchkreuzungszwillingen (mit $\infty O . \infty O \infty . O$), wo eine Octaëderfläche die Zusammensetzungsebene ist, beobachtete er auch einen Berührungszwilling (mit $\infty O . \infty O \infty . 2 O 2$), wo eine Leucitoëderfläche die Zusammensetzungsebene ist und das eine Individuum gegen das andere um eine zu dieser Fläche Normale um 180° gedreht erscheint.

Topas.

Kokscharow (4) hat eine Monographie der russischen Topase gegeben und die an diesen vorkommenden Flächen und Combinationen sehr vollständig abgehandelt. Von sicher bestimmten Flächen zählt er auf: P, $\frac{1}{3} P$, $\frac{1}{2} P$; $\frac{1}{2} \breve{P} 3$, $\frac{3}{5} \bar{P} 3$, $\frac{2}{3} \bar{P} \cdot 2$, $\breve{P} 2$, $2 \breve{P} 2$; ∞P, $\infty \breve{P} \frac{3}{2}$, $\infty \bar{P} 2$, $\infty \bar{P} 3$, $\infty \breve{P} 4$; $\frac{1}{2} \breve{P} \infty$, $\frac{2}{3} \breve{P} \infty$, $\breve{P} \infty$, $\frac{8}{7} \breve{P} \infty$, $\frac{3}{2} \breve{P} \infty$, $2 \breve{P} \infty$, $4 \breve{P} \infty$; $\frac{1}{3} \bar{P} \infty$, $\bar{P} \infty$; $0 P$; $\infty \breve{P} \infty$, wobei er als Grundform P eine Pyramide (5) annimmt, deren Endkanten 74°53′ und 130°22′,5 und deren Seitenkanten 127°48′ messen, und in welcher das Verhältnifs der Hauptaxe zu den Nebenaxen = 1,80487 : 1,89199 : 1; letzteres Verhältnifs der Axen ist abgeleitet aus den Messungen $\infty P : \infty P$ = 124°17′ und $\breve{P} \infty : 0 P$ = 136°21′, und mit den danach berechneten Winkelwerthen stimmen die Resultate der zahlreichen und

(1) Jahresber. f. 1849, 767. — (2) Pogg. Ann. XCVII, 300; Chem. Centr. 1856, 154. — (3) In der S. 828 angef. Abhandl. — (4) Materialien u. s. w. (vgl. S. 827) II, 198. Ergänzungen dazu daselbst S. 258; Petersb. Acad. Bull. XIV, 318; ferner Petersb. Acad. Bull. XV, 314. — (5) Diese Pyramide ist die bei früheren Beschreibungen des Topases als 2 P betrachtete, Kokscharow's $\breve{P} \infty$ das sonst als $2 \breve{P} \infty$ bezeichnete Doma u. s. w.

sorgfältigen Messungen, welche Kokscharow mit Topasen von fast allen russischen Fundorten ausführte, sehr genau überein. Das spec. Gew. der russischen Topase fand Kokscharow meistens nahezu = 3,56, nicht unter 3,55, das eines brasilianischen Topases = 3,52.

Leukophan. Melinophan.

Ein in dem norwegischen Zirkonsyenit von Esmark aufgefundenes, als Leukophan benanntes Mineral hatte A. Erdmann (1) als aus kiesels. Beryllerde, kiesels. Kalk und Fluornatrium zusammengesetzt erkannt. Ein aus derselben Gegend stammendes Mineral, welches Scheerer beschrieb und R. Richter analysirte (2), war als Melinophan bezeichnet worden; Scheerer hatte indessen bereits ausgesprochen, dafs es vielleicht zum Leukophan gehöre. Rammelsberg (3) hat jetzt die Identität dieser beiden Mineralien, die er von Saeman erhielt, nachgewiesen; er fand *A* im Leukophan (spec. Gew. 2,964) in Uebereinstimmung mit den von Erdmann erhaltenen Resultaten, *B* im Melinophan (spec. Gew. 3,018):

	SiO_3	Be_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	Fl	HO	Summe
A	47,03	10,70	1,03	Spur		23,37	0,17	11,26	0,30	6,57	—	100,43
B	43,66	11,74	1,57			26,74	0,11	8,55	1,40	5,73	0,30	99,80

und giebt dafür die Formel : $NaFl + 3\,CaO, 2\,SiO_3 + Be_2O_3, SiO_3$.

Datolith.

F. H. Schröder (4) hat die genauere Untersuchung der Krystallform des Datoliths veröffentlicht, welche er schon früher in Aussicht stellte (5). Auch seine neueren Messungen bestätigen ihm, dafs der Datolith wirklich monoklinometrisch (und nicht rhombisch mit solcher hemiëdrischer Ausbildung, dafs der Habitus monoklinometrisch

(1) Berzelius' Jahresber. XXI, 168. — (2) Jahresber. f. 1852, 882 f. — (3) Pogg. Ann. XCVIII, 257; Anzeige der Resultate Berl. Acad. Ber. 1856, 202; J. pr. Chem. LXVIII, 245; Chem. Centr. 1856, 399. — (4) Pogg. Ann. XCVIII, 34. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1855, 959.

Datolith. wird) krystallisirt sei (1); es wurden diese Messungen an einem Krystall von Andreasberg ausgeführt, welcher fast sämmtliche für dieses Mineral beobachtete Flächen zeigte, nämlich, nach Schröder's Deutung der Flächen, $\infty P . \infty P 2 . \infty P \infty . 0 P . (P \infty) . (\frac{1}{2} P \infty) . - P \infty . - 2 P \infty . + P \infty . - P . - \frac{1}{2} P . - (P 2) . - (\frac{1}{2} P 2) . - \frac{4}{3} P \frac{4}{3} . + 2 P 2 . + \frac{4}{3} P 3$. Schröder findet den Winkel zwischen der Klinodiagonale und der Hauptaxe = 89°53′ und u. a. die Neigungen : $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 76°36′, $\infty P 2 : \infty P 2$ daselbst = 115°19′, $- \frac{1}{2} P : - \frac{1}{2} P$ daselbst = 120°58′, $0 P : - P \infty$ = 135°3′, $0 P : - \frac{1}{2} P$ = 141°7′, $0 P : (\frac{1}{2} P \infty)$ = 147°39′. — Er ist der Ansicht, dafs das zuerst von Levy als Humboldtit bezeichnete Mineral (von Sonthofen in Bayern, Seisser Alpen, Theifs in Tyrol, Edinburg, Hamden in Connecticut), welches dann mit dem Datolith vereinigt wurde, von letzterem wieder zu trennen sei, da Levy's Bestimmungen $\infty P : \infty P$ = 77°30′, $\infty P \infty : 0 P$ = 88°19′, $0 P : (\frac{1}{2} P \infty)$ = 148°56′ von den für den Andreasberger Datolith gefundenen Resultaten allzusehr abweichen.

Sphen. Wiser (2) beschrieb Sphenkrystalle von Cuolmdavi oberhalb Sedrun, im Tavetschthale in Graubündten, Hessenberg (3) eine eigenthümliche Krystallform des Sphens aus dem Binnenthal im Wallis.

(Xanthitan.) C. U. Shepard (4) bezeichnet als Xanthitan ein Zersetzungsproduct des Sphens, welches in hohlen Pseudomorphosen nach letzterem oder pulverförmig, mit gelblichweifser Farbe, Härte 3,5 und spec. Gew. 2,7 bis 3,0 in zersetztem Feldspath neben Zirkon am Green River, Hender-

1) Nach Senarmont (Ann. min. [5] VIII, 497) zeigt auch das optische Verhalten von Datolithplatten, welche parallel mit 0 P geschnitten sind, im polarisirten Lichte, dafs die Krystalle nicht dem rhombischen, sondern dem monoklinometrischen Systeme zugehören. — (2) Jahrb. Miner. 1856, 14. — (3) In der S. 828 angef. Abhandl. — (4) Sill. Am. J. [2] XXII, 96; J. pr. Chem. LXX, 210.

son-County in Nord-Carolina, verkommt und aufser 12,5 pC. Wasser Titansäure und Spuren von Zirkonerde enthalte.

Pyromelan. Pyromelan nennt Shepard ein in unregelmäfsigen Körnern in dem Sand der Goldwäschereien von Macdonald-County, Nordcarolina, vorkommendes, röthlichbraunes bis fast schwarzes, durchscheinendes, harzglänzendes Mineral von Härte 6,5 und spec. Gew. 3,87. Es enthalte im Wesentlichen Titansäure in Verbindung mit Thonerde und Eisen, auch Spuren von Kalk, vielleicht auch von Beryllerde und Zirkonerde.

Titanate; Tantalate; Niobate; Antimoniate. Polymignit. Polykras. Tantalit.

N. B. Möller(1) erklärt, der Polykras von Brevig sei sicherlich, der von Hitterö höchst wahrscheinlich identisch mit Polymignit.

Jenzsch (2) untersuchte den Tantalit von Chanteloube bei Limoges : *A* ein derbes ganz frisches Stück von muscheligem Bruch, metallisirendem Diamantglanz, Härte 6,5 und spec. Gew. 7,703; *B* ein etwas zerklüftetes, bläulichweifs angehauchtes Stück von 7,027 bis 7,043 spec. Gew. Auch Chandler (3) untersuchte den Tantalit von Chanteloube (spec. Gew. der untersuchten kleineren Stücke, die auch Spuren von Kalk und Kupferoxyd enthielten, = 7,533, gröfserer Stücke nach R. Weber = 7,723) mit den unter *C* angegebenen Resultaten.

	TaO_2	ZrO	SnO_2	FeO	MnO	Summe
A	83,55	1,54	1,02	14,48	Spur	100,59
B	78,98	5,72	2,36	13,62	Spur	100,68
C	79,89	1,32	1,51	14,14	1,82	98,67

Jenzsch glaubt, dafs in den Tantaliten von Limoges die Zirkonerde einen Theil der Tantalsäure ersetzen könne und hierauf die Schwankungen der spec. Gewichte beruhen.

(1) Aus Nyt Magaz. för Naturvid. IX, Nr. 2, 186 in J. pr. Chem. LXIX, 318. — (2) Pogg. Ann. XCVII, 104; J. pr. Chem. LXVIII, 547; Jahrb. Miner. 1857, 332. — (3) Miscellaneous chemical researches (Dissertation; Göttingen 1856), 32.

Yttrotantalit.

Chandler (1) analysirte auch den Yttrotantalit von Ytterby; die Resultate sind unter *a* für das frische (spec. Gew. 5,458), unter *b* für das geglühte Mineral (dessen spec. Gew. = 5,845) berechnet angegeben :

	TaO_2	WO_2	SnO_2	CaO	MgO	UO	FeO	YO	CuO	HO *)
a	57,27	1,85	0,10	4,78	0,75	5,10	4,82	18,64	0,69	6,00
b	60,91	1,97	0,11	5,09	0,80	5,42	5,13	19,84	0,73	—

*) mit einer Spur Schwefel.

Columbit.

Descloizeaux (2) hat ringsum ausgebildete Krystalle von Columbit, aus dem Kryolith von Grönland, krystallographisch untersucht, und daran gefunden : $0P . \frac{1}{4}\bar{P}\infty . \frac{1}{2}\bar{P}\infty . \frac{2}{3}\bar{P}\infty . \infty\bar{P}\infty . P . \infty P . \check{P}\frac{3}{4} . 2\check{P}\frac{3}{4} . 2\check{P}2 . \check{P}3 . 2\check{P}3 . 9\check{P}3 . \infty\check{P}3 . 2\check{P}6 . \check{P}\infty . 2\check{P}\infty . \infty\check{P}\infty$; nach ihm ist die Neigung $\infty P : \infty P = 100^\circ 40'$, $0P : \frac{1}{4}\bar{P}\infty = 160^\circ 34'$, $\infty\bar{P}\infty : \infty P = 140^\circ 20'$, $\check{P}3 : \check{P}3$ im makrodiagonalen Hauptschnitt = $150^\circ 18'$.

Chandler (3) analysirte *A* den Columbit von Middletown in Connecticut (spec. Gew. 5,593) und *B* den von Bodenmais (spec. Gew. 5,971) mit folgenden Resultaten :

	Nb_2O_3	SnO_2	WO_3	FeO	MnO	CaO	Summe
A	75,66	0,72	—	18,09	3,22	0,46	98,15
	76,79	0,47	—	18,37	3,06	0,50	99,19
B	75,02	0,47	0,39	17,22	3,59	0,22	96,91

und nimmt, namentlich nach den Analysen *A*, die Formel RO, Nb_2O_3 an.

Darüber, ob der Columbit von Bodenmais Tantalsäure enthalte, vgl. S. 371. Seine Ansichten über die Zusammensetzung des Columbits von Bodenmais und von Middletown,

(1) In der S. 869 angef. Abhandl., 36. — (2) Ann. min. [5] VIII, 398; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XXIV, 115. — (3) In der S. 869 angeführten Abhandl., 25. **Chandler** theilt mit, daſs H. **Rose**, welcher die früher als Pelopsäure bezeichnete Säure jetzt als *Niobsäure* benennt (vgl. Jahresber. f. 1858, 854 f.), diese als NbO_2 betrachtet, und die früher als Niobsäure, jetzt als *Unterniobsäure* bezeichnete Säure als Nb_2O_3. **Rose's** weitere Untersuchungen über diese Säuren sind noch nicht veröffentlicht worden.

ferner über die des Samarskits, des Fluo-Pyrochlors von Miask und des Aeschynits, namentlich in welchem Verhältnifs die letzteren verschiedene Oxydationsstufen des Niobiums enthalten, hat R. Hermann (1) mitgetheilt.

Samarskit.

Chandler (2) analysirte Samarskit vom Ural: *A* spec. Gew. 5,746 (nach dem Glühen, wobei 0,37 pC. Gewichtsverlust, 5,649), *B* spec. Gew. 5,739 (nach dem Glühen, wobei 0,31 pC. Gewichtsverlust, 5,511):

	Nb_2O_3	WO_3	SnO_2	U_2O_3	FeO	YO	MnO	CaO	MgO	CuO	Summe
a	54,92	0,75		17,87	16,00	5,10	0,42	0,55	0,31	—	95,95
b	55,28	0,48	0,26	20,56	14,09	4,72	0,69	0,88	0,22	0,07	96,70

Bleiniere.

Ein bei Nertschinsk vorkommendes, als Bleiniere bezeichnetes Mineral, wohl ein Umwandlungsproduct, enthält nach einigen Angaben Bleioxyd, antimonige Säure und Arsensäure als vorwaltende Bestandtheile, nach anderen Bleioxyd, Antimonsäure und Wasser. H. J. Brooke (3) hat jetzt Mittheilungen über das als Bleiniere bezeichnete Mineral gemacht. Er giebt an, dafs ein röthlich-braunes Stück dieses Minerals von Nertschinsk nach A. Dick's Untersuchung viel Arsen, aber gar kein Antimon enthalte. In Cornwall sei Bleiniere, wohl als Umwandlungsproduct von Jamesonit, gefunden worden, die aber auch wechselnde Zusammensetzung zeige, sofern sie *A* nach Dick's Untersuchung, *B*, *C* und *D* (letzteres eine braune Varietät) nach Heddle's Analysen ergeben habe:

A	*B*	*C*	*D*
40,73 PbO	47,04 PbO	46,68 PbO	43,94 PbO
47,36 SbO_4	42,22 SbO_4	42,44 SbO_4	46,70 SbO_4 *)
11,91 HO	11,50 HO	11,98 HO	6,68 HO

*) und „Antimony ochre".

(1) J. pr. Chem. LXVIII, 94; Chem. Centr. 1856, 745. — (2) In der S. 869 angeführten Abhandl., 41. — (3) Phil. Mag. [4] XII, 126; J. pr. Chem. LXX, 122.

Vanadate; Arseniate; Phosphate. Vanadinbleierz.

Das Vanadinbleierz von Windisch-Kappel in Kärnthen, welches Canaval (1) zuerst beschrieben hatte, ist von Rammelsberg krystallographisch und chemisch, von Schabus krystallographisch genauer untersucht worden. — Rammelsberg (2) fand das Mineral isomorph mit Pyromorphit, Mimetesit und Apatit; die hexagonalen Krystalle zeigten $\infty P . P . 2P . 2P2$; er fand $P : P$ in den Endkanten 142° 30′, in den Seitenkanten (berechnet) 80° 0′, $P : \infty P = 130°0′$, $2P : \infty P = 148°45′$ (berechnet 149°12′); es ist das Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe in $P = 1 : 0{,}727$. Das spec. Gew. fand Rammelsberg $= 6{,}886$, die Zusammensetzung (von der unmittelbar erhaltenen Menge Bleioxyd, 76,70 pC., wurde die Menge als Blei abgezogen, welche die gefundene Menge Chlor zur Bildung von Chlorblei erfordert) :

Cl	Pb	PbO	VO_3	PO_5	Summe
2,28	6,52	69,68	17,41	0,95	96,79

Rammelsberg macht darauf aufmerksam, dafs die Zusammensetzung dieses Vanadinbleierzes dieselbe ist, wie die des Vanadinbleierzes von Zimapan in Mexico nach Berzelius' Untersuchung (Letzterer erhielt daraus 2,56 pC. Chlor und 76,54 pC. Bleioxyd). Den Verlust, welchen die Analyse ergab, betrachtet er als auf Rechnung der Vanadinsäure kommend, da die directe Bestimmung derselben nicht genau ausfallen konnte; er legt dem Vanadinbleierz von Windisch-Kappel die Zusammensetzung

$$[PbCl + 3\,(3\,PbO,\,PO_5)] + 15\,[PbCl + 3\,(3\,PbO,\,VO_3)]$$

bei und spricht sich dahin aus, dafs entweder (bei Annahme dieser Zusammensetzung) hier wieder ein Fall vorliege, wo ungleich constituirte Substanzen sich wie isomorphe verhalten und zusammenkrystallisiren, oder dafs in der Vanadinsäure 5 At. Sauerstoff anzunehmen seien, zu welcher An-

(1) Jahresber. f. 1855, 968. — (2) Pogg. Ann. XCVIII, 249; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1856, 153; J. pr. Chem. LXVIII, 244; Chem. Centr. 1856, 374.

nahme aber Berzelius' Untersuchungen über die Sauerstoffmultipeln der Oxyde des Vanadins nicht berechtigen. — Kenngott (1) hat dagegen darauf aufmerksam gemacht, dafs der Verlust in Rammelsberg's Analyse sich erkläre und die Versuchsresultate in jeder Beziehung in besserem Einklang mit der stöchiometrischen Berechnung stehen, wenn man das Vanadin in dem Vanadinbleierz nicht in Form von VO_3, sondern in Form einer allerdings sonst noch nicht bekannten Vanadinsäure VO_5 (wo V das auch bisher angenommene Atomgewicht des Vanadins bedeutet) enthalten annehme, und dafs dann auch der Isomorphismus des Vanadinbleierzes mit Pyromorphit, Mimetesit und Apatit auf analoger Zusammensetzung dieser Mineralien beruhe.

Vanadinbleierz.

Der Isomorphismus des kärnthnerischen Vanadinbleierzes mit den letztgenannten Mineralien ist auch durch Schabus' (2) Messungen bestätigt worden. Letzterer fand an den Krystallen von Windisch-Kappel die Flächen $P . \infty P . {}^5/_2 P . 2P2$ (selten auch die von Kenngott (3) zuerst angegebenen Flächen $P2$), sehr untergeordnet $0P$ und $\infty P2$, und Andeutungen eines in der Zone $P, 2P2, \infty P$ liegenden Scalenoëders. Er bestimmte die Neigung $P : P$ in den Endkanten = 142°58′, in den Seitenkanten = 78°52′, $P : \infty P$ = 129°26′, ${}^5/_2 P : \infty P$ = 154°4′. Schabus bestimmte auch die Neigungen an P für mehrere Pyromorphit- und Kampylit-(Mimetesit-)Varietäten, um neue Vergleichungspunkte für den Isomorphismus dieser Mineralien mit dem Vanadinbleierz zu erhalten; er fand (die eingeklammerten Zahlen sind die aus der Messung des anderen Winkels berechneten Werthe) *A* die Neigung $P : P$ in den Endkanten, *B* in den Seitenkanten :

Kampylit. Pyromorphit.

I Braunbleierz von Bleistadt in Böhmen. — II Verschiedene Krystalle von Grünbleierz (arsens.) von Johanngeorgenstadt. — III Grün-

(1) Pogg. Ann. XCIX, 95. — (2) Pogg. Ann. C, 297. — (3) Uebersicht d. Resultate mineral. Forschungen im Jahre 1854, S. 48.

bleierz von Zschopau. — IV Grünbleierz (arsens.) aus England. — V Kampylit (Mimetesit) von Phenixville in Pensylvanien (1) :

	A	B		A	B
I	142°13′ (142°14′)	80°40′	III	(142°26′)	80°11′
II	142°32′	79°56′	IV	(142°45′)	79°24′
	142°37′	79°56′ (79°44′)	V	142°(142°18′)	80°30′
	—	79°44′ bis 80°48′			

Apatit.

Wiser (2) beschrieb Apatitkrystalle vom St. Gotthard und von der Unteralp im Canton Uri.

Hydro-Apatit.

Als Hydro-Apatit bezeichnet Damour (3) ein in milchweifsen durchscheinenden warzenförmigen Concretionen in den Spalten eines braunen eisenschüssig-thonigen Gesteins, welches in einem schwarzen Schiefer bei Saint-Girons (Ariège) in den Pyrenäen gangartig auftritt, vorkommendes Mineral. Dasselbe ritzt Flufsspath, wird durch Stahl geritzt, hat das spec. Gew. 3,10; es ergab die Zusammensetzung :

PO_5	CaO	HO	Fl*)	Ca	Fe_2O_3, PO_5
40,00	47,31	5,30	3,36	3,60	0,43

*) aus der Differenz.

Damour giebt hiernach die Formel 3 (3 CaO, PO_5) + CaFl + 3 HO.

Monazit. (Urdit.)

Nach einer Mittheilung von Zschau (4) an Brush ist das im vorhergehenden Jahresberichte (5) erwähnte, von Forbes und Dahll als Urdit bezeichnete Mineral identisch mit Monazit.

Guano-Mineralien.

Ueber vorzugsweise aus phosphors. Kalk bestehende Substanzen aus dem Guano von den Monks Islands, die als Mineralspecies beschrieben wurden, vgl. S. 804.

Sulfate. Cölestin.

Nach einer Mittheilung Wittstein's (6) fand Crawford bei der Untersuchung des Cölestins von Jena die Vermuthung des ersteren bestätigt, dafs die blaue Färbung auf einem Gehalte an phosphors. Eisenoxyduloxyd beruht.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1855, 965. — (2) Jahrb. Miner. 1856, 12. — (3) Ann. min. [5] X, 65. — (4) Sill. Am. J. [2] XXII, 262. — (5) Jahresber. f. 1855, 962. — (6) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 286.

Gyps.

Das bisher (von wem?) als Schwerspath angesprochene, in Keupermergel bei Bovenden in der Nähe von Göttingen vorkommende fleischrothe faserige Mineral erkannte Schindling (1) als ein Gemenge von faserigem Gyps und körnigem Anhydrit; er fand dafür 2,49 spec. Gew. und die Zusammensetzung :

34,04 CaO; 49,71 SO_3; 15,71 HO; 0,52 Fe_2O_3; Spur SiO_3 (Summe 99,98).

Thenardit. (Pyrotechnit)

Pyrotechnit nennt Scacchi (2) ein auf Schlacke von dem Vesuv-Ausbruch 1855 gefundenes wasserfreies schwefels. Natron, welches nach dem Umkrystallisiren rhombische Krystalle gab, nach deren Form dieses Salz mit dem Thenardit identisch ist. Die Flächen werden gedeutet als $P . \infty P . \bar{P}\infty . 3\check{P}3$; es ist dann $P : P$ in den Endkanten = 123°39′ und 74°36′, im basischen Hauptschnitt = 135°21′, $3\check{P}3 : 3\check{P}3$ in den Endkanten = 63°48′ und 123°2′, in dem basischen Hauptschnitt = 153°41′, $\infty P : \infty P$ = 118°37′, $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty$ im basischen Hauptschnitt = 128°58′.

Schwefels. Magnesia. (Martinsit.)

Ein zu Stasfurt erbohrtes Gemenge von 91 pC. Chlornatrium und 9 pC. wasserfreier schwefels. Magnesia hatte Karsten (3) als Martinsit bezeichnet. Rammelsberg (4) fand in einer gleichfalls von Stasfurt stammenden weifsen feinkörnigen Substanz dieser Art nur 4 pC. Chlornatrium und das Uebrige, auf 100 berechnet, bestehend aus 57,7 Schwefelsäure, 26,8 Magnesia und 15,5 Wasser, nur wenig mehr Wasser enthaltend als der Formel MgO, SO_3 + HO entspricht.

Blödit.

C. v. Hauer (5) fand in einem orangefarbenen, derben, halbdurchsichtigen, auf Anhydrit aufsitzenden Mineral von Ischl (spec. Gew. 2,251) in zwei Analysen :

Cl	SO_3	MgO	NaO	Fe_2O_3	HO	Summe
1,12	46,55	12,23	16,05	0,28	23,10	99,33
0,81	47,61	12,09	18,00	0,08	21,49	99,58

(1) Jahrb. Miner. 1856, 664. — (2) Aus d. S. 840 angef. Schrift in Sill. Am. J. [2] XXII, 261. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1228. — (4) Pogg. Ann. XCVIII, 262. — (5) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt 1856, 3. Heft, 605.

und betrachtet das Mineral, mit der Formel $MgO, SO_3 + NaO, SO_3 + 4 HO$, als identisch mit dem von John aufgestellten Blödit (1). — Mit diesem Mineral zusammen fanden sich farblose, auch röthliche durchsichtige Massen von der Zusammensetzung des Löweïts (2) :

Löweit.

SO_3	MgO	NaO	HO	Fe_2O_3	NaCl	Summe
52,58	14,31	18,58	14,80	Spur	Spur	100,22.

Halotrichit.

E. Metzger (3) fand für rhomboëdrische Krystalle (R . — ½ R ; R ist etwa so spitz wie — 2 R beim Kalkspath), welche sich in den zur Reifung aufgestürzten Flammerzen auf dem Alaunwerke Schwemsal (Merseburger Bezirk) gebildet hatten, die Zusammensetzung des Halotrichits (Alunogen's) $Al_2O_3, 3 SO_3 + 18 HO$:

$Al_2O_3, 3 SO_3$	FeO, SO_3	HO	Unlösl.
48,01	2,50	48,37	1,12.

Metzger hält diese Krystalle für Pseudomorphosen nach einem an Wasser reicheren Salze ($Al_2O_3, 3 SO_3 + 27 HO$), welches auf dem erwähnten Alaunwerk aus gesättigten Lösungen von schwefels. Thonerde bei Winterkälte in rhomboëdrischen Krystallen sich ausscheide.

Kapnicit.

Kenngott (4) hat das Mineral von Kapnik in Ungarn, dessen öftere Verwechselung mit dem Felsöbanyt schon im vorhergehenden Jahresberichte (5) erwähnt wurde, als Kapnicit bezeichnet. Dieser bildet radialfaserig zusammengetzte kleine Kugeln (die mikroscopischen Krystallindividuen scheinen rhombische Prismen, mit stumpfen Pyramiden an den Enden, zu sein) von gelblich- oder grünlichweifser Farbe, glasartigem Glanz, Härte 3,5 bis 4, und besteht nach einer von C. v. Hauer mit einer nur kleinen Menge ausgeführten vorläufigen Analyse aus 6,20 pC. Schwefel-

(1) Vgl. d. 3. Suppl. zu Rammelsberg's Handwörterb. d. chem. Miner., 27. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1219 f. — (3) Zeitschr. f. d. ges. Naturwissensch. VII, 24. — (4) Uebersicht d. miner. Forsch. im Jahre 1855, 19. — (5) Jahresber. f. 1855, 971.

säure, 75,75 Thonerde und 18,55 Wasser (aus dem Verlust).

Alunit.

F. Römer (1) beschrieb den Alunit aus einem Steinkohlenflöze der Königin-Louise-Grube bei Zabrze in Schlesien. Der Alunit bildet hier blafs-strohgelbe unregelmäfsige Knollen von vollkommen muscheligem Bruch und ganz dichtem Gefüge, Härte zwischen 3 u. 4 und 2,58 spec. Gew. Nach Löwig's Analyse enthält er

KO	Al_2O_3	SO_3	HO	SiO_2 u. organ. Subst.
10,10	33,37	34,84	18,32	3,37,

der Formel $KO, SO_3 + 3 (Al_2O_3, SO_3) + 9 HO$ nahe entsprechend.

Cyanochrom.

Als Cyanochrom bezeichnet Scacchi (2) das schwefels. Kupferoxyd-Kali $CuO, SO_3 + KO, SO_3 + 6 HO$, welches er in der die Lava von dem Vesuvausbruch 1855 bedeckenden Salzkruste auffand; nach dem Umkrystallisiren bildet es monoklinometrische Krystalle, für welche Scacchi die Flächen $0P . +P\infty . +2P\infty . +P . \infty P . (P\infty)$ und die Neigungen $0P : \infty P\infty = 75^\circ 30'$, $0P : (P\infty) = 154^\circ 52'$, $0P : +P\infty = 141^\circ 47'$, $0P : +2P\infty = 116^\circ 49'$ und $\infty P : \infty P$ (im klinodiagonalen Hauptschnitt) $= 108^\circ 12'$ bestimmte.

Pikromerid.

Mit dem Cyanochrom zusammen kommt nach Scacchi (3) auch ein (durch Umkrystallisiren der Salzmasse zu erhaltendes) weifses Doppelsalz $CuO, SO_3 + MgO, SO_3 + 6 HO$ (?) vor, welches mit dem ersteren isomorph sei, mit den Neigungen $0P : \infty P\infty = 75^\circ 12'$, $0P : (P\infty) = 154^\circ 39'$, $0P : +2P\infty = 116^\circ 41'$, $\infty P : \infty P$ (im klinodiagonalen Hauptschnitt) $= 109^\circ 50'$; Scacchi bezeichnet dasselbe als Pikromerid.

(1) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. VIII, 246. — (2) Aus d. S. 840 angef. Schrift, S. 191 in Sill. Am. J. [2] XXII, 252. — (3) Aus derselben Schrift in Sill. Am. J. [2] XXII, 258.

Carbonate. Arragonit u. Kalkspath.

G. Rose (1) hat umfassende Untersuchungen über die verschiedenen Zustände, in welchen sich der kohlens. Kalk findet, zu veröffentlichen begonnen. Wir können hier nur im Allgemeinen den Inhalt seiner ersten Abhandlung über diesen Gegenstand angeben. Er bespricht zuerst, was an bedingenden Umständen dafür, ob der kohlens. Kalk die Arragonit- oder die Kalkspathform annimmt, erkannt worden ist; nach Rose's früheren Versuchen schien es, als ob die Temperatur, bei welcher der kohlens. Kalk sich im festen Zustand ausscheidet, hierfür einen entscheidenden Einflufs habe, eine Ansicht, die indefs u. a. durch G. Bischof (2) bestritten wurde und welche Rose jetzt selbst als eine wesentlich abzuändernde betrachtet, namentlich da Becquerel (3) gefunden, dafs bei derselben Temperatur (mittlerer) bei Einwirkung einer Lösung von zweifach-kohlens. Natron auf Gyps sich, je nach der Concentration der ersteren, kohlens. Kalk bald in der Form des Kalkspaths, bald in der des Arragonits ausscheiden kann. Neue Anhaltspunkte für eine Theorie der Bildung des Kalkspaths und des Arragonits zu gewinnen, hat Rose das Vorkommen des Arragonits in der Natur und namentlich sein Zusammenvorkommen mit Kalkspath eingehenden Untersuchungen unterworfen, und zu diesem Zweck die Kennzeichen, welche undeutlich krystallisirte Varietäten beider Mineralien unterscheiden lassen, speciell erörtert. Er benutzt als solche : *1)* Die Härte, die bei dem Arragonit gröfser ist, als bei dem Kalkspath. *2)* Das Verhalten in höherer Temperatur, in welcher gröfsere Arragonitkrystalle durch den Uebergang in eine Masse kleiner Kalkspathrhomboëder zerfallen, kleinere undurchsichtig werden, faseriger Arragonit mürbe wird, und nach deren Einwirkung auch die nicht zerfallenden Arragonitvarietäten unter dem Mikroscop im

(1) Abhandlungen der Academie der Wissensch. zu Berlin 1856 : Ueber die heteromorphen Zustände der kohlens. Kalkerde. — (2) Lehrb. d. chem. u. phys. Geologie II, 1039 ff. — (3) Jahresber. f. 1852, 8 f.

Arragonit u. Kalkspath.

polarisirten Licht betrachtet als Aggregate nicht parallel gestellter und deshalb verschiedene Farben zeigender Krystallindividuen erscheinen, während die noch nicht umgeänderten Krystalle nur eine Farbe oder doch in einander übergehende Farben zeigen. *3)* Das spec. Gewicht, welches bei dem Arragonit gröſser ist als bei dem Kalkspath; Rose fand nach der früher (1) von ihm beschriebenen Methode das spec. Gewicht von faserigem Arragonit nach dem Pulvern = 2,95, das von ganzen Stücken, welche stets Zwischenräume haben, aber bis zu 2,72 herabgehend, und er hebt die Nothwendigkeit hervor, das spec. Gew. eines solchen Minerals, wenn diese Eigenschaft zur Prüfung, ob es Arragonit ist, bestimmt werden soll, nach vorgängigem Pulvern zu ermitteln. *4)* Das Verhalten unter dem Mikroscop, welches namentlich für pulverförmige Absätze von kohlens. Kalk Aufschluſs über die Krystallform geben kann. Das Verhalten gegen Säuren oder andere Lösungsmittel (Lösungen von Ammoniaksalzen) eignet sich weniger zur Unterscheidung von Kalkspath und Arragonit; Rose fand, daſs der erstere durch Lösungsmittel im Allgemeinen stärker angegriffen wird, als der letztere; er bespricht noch die Streifungen, welche an den Oberflächen der Kalkspath- und Arragonitkrystalle bei Einwirkung der verschiedenen Lösungsmittel auftreten (2). — Ausführlich bespricht dann Rose das Vorkommen des Arragonits in der unorganischen Natur, die eingewachsenen Krystalle von den Pyrenäen und

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 87. — (2) Es ergab sich hierbei, daſs dieselben Kalkspathkrystalle in verschiedenen Lösungsmitteln verschiedenartige Streifung annehmen. Durch Chlorammoniumlösung werden die Kalkspathkrystalle wie mit kleinen haarförmigen sechsseitigen Prismen besetzt, durch Lösungen von salpeters. oder schwefels. Ammoniak wie mit mikroscopischen, gleichfalls parallel gestellten, Scalenoëdern besetzt; durch Salzsäure werden auf der Oberfläche des Spaltungsrhomboëders rhomboïdale Vertiefungen durch stets sich wiederholende Zuschärfungen der schärferen und stumpferen Kanten des Rhomboëders eingeätzt.

Arragonit u. Kalkspath.

aus Spanien, die aufgewachsenen Krystalle in den Spalten und Höhlungen des Eisenspaths, Dolomits und Braunspaths, das Vorkommen auf den Schwefelgruben in Sicilien, auf Gängen in Serpentin, in Spalten und Höhlungen der neueren vulkanischen Gesteine, namentlich des Basaltes, ferner den Arragonit als Sinterbildung in den Klüften des Eisenspaths und Dolomits, in den Höhlen des Kalksteins und auf Stollen und Strecken von Gruben, und als Absatz aus heifsen Quellen; die Pseudomorphosen von Kalkspath nach Arragonit und von Arragonit nach Gyps (1) und nach Kalkspath; endlich die Bergmilch, den s. g. Alm und die Osteocolla. — Wir müssen hinsichtlich dieser, durch zahlreiche Abbildungen verdeutlichten Untersuchungen, aus welchen Rose die auf die Entstehung des Arragonits bezüglichen Schlufsfolgerungen noch nicht gezogen hat, auf die Abhandlung selbst verweisen, und können nur einige Resultate, namentlich chemisch-mineralogische, hier mittheilen. — Den feinfaserigen kohlens. Kalk von Cumberland (*Satin spar*, Atlasstein), welcher gewöhnlich als Arragonit betrachtet wurde, erkannte Rose nach Härte und spec. Gew. als Kalkspath. Bezüglich des Zusammenvorkommens von Arragonit und Kalkspath bei Ichtershausen bei Arnstadt, wo auf braunem erdigem Dolomit (seine Zusammensetzung vgl. in dem Bericht über chemische Geologie) eine 4 bis 5‴ dicke Lage schneeweifsen faserigen Arragonits und darüber eine dünnere Schichte von faserigem *(A)* oder stängeligem *(B)* Kalkspath aufsitzt, theilt Rose u. a. mit, dafs nach Lappe's Untersuchungen der Arragonit aufser kohlens. Kalk nur sehr wenig kohlens. Magnesia und kohlens. Eisenoxydul, und gar keinen Strontian enthält, und die beiden Kalkspathvarietäten die Zusammensetzung haben :

	CaO, CO_2	MgO, CO_2	FeO, CO_2	SiO_2, Fe_2O_3	Summe
A	96,08	2,86	0,33	0,21	99,48
B	96,50	2,91	—	—	99,41

(1) Jahresber. f. 1855, 981.

Arragonit u. Kalkspath.

Er giebt ferner für einen aus dem Carlsbader Wasser abgesetzten, deutlich faserigen und unter dem Mikroscop die Arragonitform zeigenden Sinter Chandler's Analyse:

CaO, CO_2	CaO, SO_3 $CaFl$ CaO *)	Fe_2O_3 u. PO_5	HO
93,573	1,369	1,503	3,555

*) zur Phosphorsäure gehörig.

Er erörtert, dafs die Carlsbader Sinter nicht durchgängig aus Arragonit, sondern einige nur oder vorzugsweise aus Kalkspath bestehen. — Die Bergmilch, welche bisher meistens für eine erdige Abänderung des Kalkspaths gehalten wurde, kann, nach den prismatischen Krystallen, welche sie unter dem Mikroscop neben kleinen Körnern oder Kugeln zeigt, nach Rose als ein Gemenge von Arragonit und Kreide betrachtet werden; ebensolche Structur zeigt der in Bayern als Alm bezeichnete Absatz von kohlens. Kalk und die Osteocolla. Eine von R. Weber ausgeführte Analyse der bei 100° getrockneten Bergmilch von Hildesheim ergab:

CaO	MgO	KO	Al_2O_3 u. Fe_2O_3	CO_2	Verlust u. organ. Subst.
54,81	0,33	1,34	0,44	40,07	3,01

Leydolt (1) hat Untersuchungen über die Structur und Zusammensetzung der Arragonitkrystalle veröffentlicht und gezeigt, welche Vortheile für die Erkenntnifs der Verwachsungsgesetze in diesen Krystallen die von ihm mehrfach angewendete Methode (2) des Anätzens bietet. Durch das Anätzen von Arragonitplatten, die rechtwinkelig zur Hauptaxe geschnitten waren, mittelst verdünnter Essigsäure oder Salzsäure und Untersuchung der hierdurch erzeugten regelmäfsigen Vertiefungen unter dem Mikroscop (3) hat

(1) Wien. Acad. Ber. XIX, 10. — (2) Jahresber. f. 1851, 834; f. 1852, 870; f. 1855, 917. — (3) Durchsichtige Krystallplatten wurden geradezu unter dem Mikroscop betrachtet; wie die Individuen in solchen verwachsen sind, lehrt indessen auch die Untersuchung derselben im polarisirten Lichte (vgl. Jahresber. f. 1854, 805) kennen. Von undurchsichtigen Krystallplatten wurden nach dem Anätzen derselben dünne Abgüsse von Hausenblase gemacht und diese unter dem Mikroscop untersucht.

Arragonit u. Kalkspath.

er für die Arragonite vieler Fundorte die Art der Verwachsung der Individuen zu zusammengesetzten Krystallen festgestellt und in belehrenden Abbildungen wiedergegeben; wir müssen, da letztere zum Verständnifs der Resultate nöthig sind, auf die Abhandlung verweisen. — Anhangsweise erörtert Leydolt noch die Structur der kalkigen Theile einiger wirbellosen Thiere. Wir heben hier die Resultate hervor: dafs schon bei den lebenden Thieren der kohlens. Kalk krystallisirt ist, und zwar bald in der Kalkspath-, bald in der Arragonitform; dafs bei einigen der kohlens. Kalk nur in der Kalkspathform, bei anderen theilweise in der Kalkspathform, theilweise in der Arragonitform krystallisirt ist (so bestehen die Schale und die Stacheln der *Cidaris*-Arten und der meisten Muscheln, welche keinen Perlmutterglanz haben, nur aus Kalkspath, bei *Melleagrina* gröfstentheils aus Arragonit, bei *Pinna*, *Malleus* der äufsere gröfsere aus Kalkspath, der innere kleinere perlmutterglänzende aus Arragonit); dafs bei den Stacheln der *Cidaris*-Arten die Axe des Stachels mit der Hauptaxe der Kalkspathrhomboëder zusammenfällt.

Für den stängeligen Arragonit, welcher am Papenberge bei Hofgeismar in Kurhessen nebst Kalkspath auf Basalt vorkommt, fand Stieren (1) das spec. Gew. 2,93 und die Zusammensetzung:

97,40 CaO, CO_2; 2,22 SrO, CO_2; 0,38 HO.

Kenngott (2) beschrieb einige besondere Krystallisationen von Kalkspath, von Freiberg, Przibram, Andreasberg und Schemnitz. Sella (3) beschrieb verschiedene Kalkspath- und Dolomitzwillinge von Traversella, Pesey, Crevola u. a. Derselbe (4) gab eine Zusammenstellung der bekannten Kalkspathformen nach den Bezeichnungen von Whewell und Miller, Levy und Dufrénoy, Dana, Naumann und Weifs.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 289. — (2) Pogg. Ann. XCVII, 310. — (3) In der S. 827 angef. Abhandl. — (4) Cimento III, 287.

C. v. Hauer (1) fand in amorphem Magnesit aus der Gegend von Zlabings in Mähren : Magnesit.

MgO, CO_2	CaO, CO_2	Fe_2O_3	Unlösl.	HO	Summe
94,46	Spur	Spur	4,00	1,00	99,46.

Vgl. auch bei Kalksteinen und Dolomiten in dem Berichte über chemische Geologie.

Birnbacher (2) fand in Manganspath (Himbeerspath) von Oberneisen bei Dietz in Nassau (3) : Manganspath.

91,81 MnO, CO_2 ; 5,71 CaO, CO_2 ; 3,06 FeO, CO_2 (Summe 100,08).

Kenngott (4) hat einige interessante Krystallisationen des Eisenspaths, namentlich von Tavistock in England, Johann-Georgenstadt in Sachsen und Lostwisthiel in Cornwall, beschrieben. Eisenspath.

Nach H. Ludwig's Mittheilung (5) fand Knothe in einem Malachit von unbekannter Herkunft 71,5 pC. Kupferoxyd, 17,8 Kohlensäure und 10,7 Wasser. Malachit.

Borate. Stasfurtit.

Das bisher nach Karsten für derben Boracit gehaltene Mineral (6), welches bei Stasfurt aus bedeutender Tiefe erhalten wird, ist durch G. Rose (7) von dem Boracit unterschieden und als Stasfurtit bezeichnet worden. Es zeigt sich unter dem Mikroscop als ein Aggregat von prismatischen Krystallen, löst sich in warmer concentrirter Salzsäure leicht auf (die erkaltete Lösung scheidet Borsäurehydrat aus), schmilzt vor dem Löthrohr viel leichter als der Boracit. — Dafs dieses Mineral, wie Karsten gefunden, dieselbe Zusammensetzung hat wie der Boracit, bestätigte Chandler (8), welcher in einem Stück desselben (von 2,941 spec. Gew.; das bei 100° getrocknete Mineral verlor

(1) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt 1855, Nr. 4, 853. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCVIII, 144; J. pr. Chem. LXVIII, 64; Chem. Centr. 1856, 495. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1853, 848. — (4) Pogg. Ann. XCVII, 99. — (5) Arch. Pharm. [2] LXXXVII, 270. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1226. — (7) Berl. Acad. Ber. 1856, 75; Pogg. Ann. XCVII, 632; J. pr. Chem. LXVIII, 115; Jahrb. Miner. 1857, 73; Chem. Centr. 1856, 291. — (8) Miscellaneous chemical researches (Dissertation; Göttingen 1856), 20.

bei dem Glühen 0,75 pC.) fand 29,93 pC. Magnesia, 0,89 Eisenoxyd (Karsten hatte das Eisen in dem Mineral als in Form von kohlens. Eisenoxydul enthalten betrachtet), eine Spur Kalk und 69,18 Borsäure.

Boronatrocalcit.

Rammelsberg (1) untersuchte den Boronatrocalcit von Iquique in Peru (2). Derselbe bildet rundliche Knollen, mit einer gelbgrauen Erde bekleidet, im Innern aus einem Aggregat feiner seideglänzender Nadeln bestehend, in welchen sich zuweilen gelbliche Krystalle von Glauberit ($NaO, SO_3 + CaO, SO_3$) finden. Rammelsberg fand für diese Substanz (nach Abzug von 3,17 pC. Chlornatrium, 0,41 schwefels. Natron und 0,39 schwefels. Kalk auf 100 berechnet) :

BO_3	CaO	NaO	KO	HO
43,70	13,13	6,67	0,83	35,67

und giebt dafür die Formel : $NaO, 2\,BO_3 + 2\,(CaO, 2\,BO_3) + 18\,HO$.

Chloride. Steinsalz.

Sonnenschein (3) fand in dem Steinsalz aus einem Bohrloch zu Sosniça bei Gleiwitz 99,03 pC. Chlornatrium und 0,97 unlösliche Bestandtheile. Söchting (4) fand *A* in dem im Johannisfelde bei Erfurt erbohrten Steinsalz, *B* in derbem Steinsalz aus Catalonien :

	NaCl	KCl	CaCl	MgCl	CaO, SO_3
A	98,041	Spur	0,410	0,063	1,486
B	98,554	—	0,994	0,013	0,439

Carnallit.

Bei der Abteufung des Schachtes zur Gewinnung des Steinsalzes in Stasfurt fanden sich in den oberen Teufen des Lagers mehrere Salze, die sich offenbar als leichter lösliche erst später als das Steinsalz aus der concentrirten Mutterlauge abgeschieden haben. H. Rose (5) untersuchte

(1) Pogg. Ann. XCVII, 301; Chem. Centr. 1856, 154; Jahrb. Miner. 1856, 563; Phil. Mag. [4] XI, 486. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1849, 779; f. 1853, 852. — (3) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. VIII, 158. — (4) Zeitschr. f. d. ges. Naturwissensch. VII, 404. — (5) Pogg. Ann. XCVIII, 161; Zeitschr. d. deutschen geol. Gesellsch. VIII, 117; Chem. Centr. 1856, 506.

Carnallit.

ein durch geringe Mengen von Eisenoxyd roth gefärbtes Salz, welches grobkörnige Massen bildet, die im Bruch muschelig und stark fettglänzend sind, leicht Feuchtigkeit anziehen und dann matt aussehen, auf dem Bruch häufig parallele Linien und nach dem Mattwerden einen Schimmer nach gewissen Richtungen wie nach Spaltungsflächen zeigen, in Wasser leicht löslich sind. Dieses Salz, welches Rose als Carnallit bezeichnet, enthält aufser Eisenoxyd auch etwas Chlornatrium, Chlorcalcium und schwefels. Kalk eingemengt; es ergab nach Oesten's Analysen :

	MgCl	KCl	NaCl	CaCl	CaO, SO_3	Fe_2O_3	HO
1)	31,46	24,27	5,10	2,62	0,84	0,14	35,57 *)
2)	30,51	24,27	4,55	3,01	1,26	0,14	36,26 *)

*) aus der Differenz; directe Bestimmung : 37,27 pC.

Im Wesentlichen besteht der Carnallit aus 2 MgCl + KCl + 12 HO, demselben Doppelsalz, welches Liebig aus der Mutterlauge der Soole von Salzhausen in der Winterkälte und Marcet durch behutsames Abdampfen der letzten Mutterlauge des Meerwassers erhalten hatten.

Tachhydrit.

Ein anderes Salz von demselben Fundort hat Rammelsberg (1) untersucht und seiner grofsen Zerfliefslichkeit wegen als Tachhydrit bezeichnet. Dieser bildet rundliche durchsichtige bis durchscheinende Massen von gelber Farbe, welche im dichten Anhydrit liegen und mit kleinen scharfen Krystallen desselben verwachsen sind; er ist wenigstens nach zwei Richtungen deutlich spaltbar; er ergab im Mittel von zwei Analysen :

7,46 Ca; 9,51 Mg; 40,34 Cl; 42,69 HO *)

*) aus der Differenz.

und ist hiernach ein Doppelsalz 2 MgCl + CaCl + 12 HO.

Pseudomorphosen im Allgemeinen.

G. G. Winkler (2) unterscheidet zwei Arten von Pseudomorphosen : solche (erster Art), wo ein Theil der

(1) Pogg. Ann. XCVIII, 261. — (2) Die Pseudomorphosen des Mineralreichs (von der Universität München gekrönte Preisschrift), München 1855.

Pseudomorphosen im Allgemeinen.

in dem ursprünglichen Mineral enthaltenen Substanzen, unmittelbar bei der Zerstörung des letzteren, zur Bildung der Pseudomorphose verwendet wird, und solche (zweiter Art), wo die an die Stelle des zerstörten Minerals tretende Substanz nicht von diesem stammt, sondern anders woher zugeführt wird. Die erstere Art entstehe hauptsächlich durch die Einwirkung atmosphärischer Agentien, des Wassers und durch letzteres zugeführter Substanzen; die zweite Art beruhe wesentlich auf der verschiedenen Verwandtschaft zweier Mineralverbindungen zu einem Lösungsmittel, indem das schwerer lösliche Mineral durch das leichter lösliche ausgefällt werde. Winkler characterisirt diese beiden Arten von Pseudomorphosen näher und bespricht ihre Entstehungsweise, die er an einzelnen Beispielen specieller erörtert. Er giebt eine Aufzählung der Pseudomorphosen, wo er als Hauptabtheilungen die Pseudomorphosen der nicht metallischen Mineralien und die der metallischen hinstellt, als Unterabtheilungen die oben erwähnten zwei Arten von Pseudomorphosen, und für die weitere Eintheilung der Pseudomorphosen zweiter Art berücksichtigt, ob sie durch nichtmetallische oder durch metallische Mineralien gefällt wurden.

Ueber künstliche Pseudomorphosen vgl. S. 411 dieses Berichts.

Darüber, ob der Haytorit eine Pseudomorphose von Quarz nach Datolith sei, vgl. S. 841. Ueber Umwandlungsproducte von Leucit und Sphen vgl. bei diesen Mineralien.

Gergens (1) beschrieb die schon früher bekannt gewesenen Pseudomorphosen von Bleiglanz nach Pyromorphit, aus der Bleigrube von Kautenbach bei Berncastel an der Mosel, und daselbst auch vorkommende Pseudomorphosen von Weifsbleierz nach Pyromorphit; Leydolt (2) eine theilweise Umwandlung eines Arragonitkrystalls in Kalkspath, von Horschenz in Böhmen; Tamnau (3) eine Pseudo-

(1) Jahrb. Miner. 1856, 185. — (2) Wien. Acad. Ber. XIX, 28. — (3) Zeitschr. d. deutschen geol. Gesellsch. VIII, 309.

morphose von Quarz nach Schwerspath, von Griedel bei Butzbach in Hessen; Nöggerath (1) eine Pseudomorphose von Magneteisen nach Spatheisenstein, von der Grube Alte Birke bei Siegen; Kenngott (2) eine Pseudomorphose von Glimmer (Phlogopit) nach Hornblende, vom Vesuv.

Umwandlung von Feldspath in Glimmer.

G. vom Rath (3) hat Untersuchungen angestellt über die früher schon von G. Rose beschriebenen Pseudomorphosen von Glimmer nach Feldspath, welche im Granit des Riesengebirges zwischen Lomnitz und Hirschberg vorkommen. Die Feldspathkrystalle sind entweder von der Oberfläche aus theilweise oder manchmal auch vollständig in feinschuppigen grünen Glimmer umgewandelt; im ersteren Falle ist auch der im Wesentlichen noch unveränderte Kern von kleinen silberglänzenden Punkten, die auf den Spaltungsflächen sichtbar sind, durchzogen. Vom Rath untersuchte von einem theilweise umgewandelten Krystall *A* den noch frischen fleischrothen Feldspathkern, welcher glänzende Spaltungsflächen zeigt; *B* eine diesen Kern umgebende grünlichweifse Hülle, welche körnig und zerreiblich ist, noch keinen deutlichen Glimmer erkennen läfst, wohl aber unter der Lupe viele silberglänzende Punkte zeigt; *C* den die äufserste Begrenzung des Krystalls bildenden Glimmer (etwa 1 Linie grofse Schüppchen), in welchem weder unveränderte Feldspathmasse *A* noch veränderte *B* eingelagert ist, wohl aber (wie auch in *B*) häufig Quarz in kleinen Körnern (von welchem indessen die analysirte Probe frei war). Für die Zusammensetzung dieser verschiedenen Partieen desselben in Umwandlung begriffenen Krystalls erhielt vom Rath folgende Resultate (wir geben hier die Mittel von je zwei Analysen, bei deren einer mit kohlens.

(1) Verhandl. d. naturhist. Ver. d. preufs. Rheinlande u. Westphalens XIII (1856), S. LXXVII. — (2) Kenngott's Uebersicht d. miner. Forsch. im Jahre 1855, 125. — (3) Pogg. Ann. XCVIII, 280; im Ausz. J. pr. Chem. LXIX, 475.

Umwandlungen von Feldspath in Glimmer.

Alkali, bei der anderen mit Flufssäure aufgeschlossen wurde) :

	Sp. Gew.	Quarz	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Glühverl.	Summe
A	2,544	—	66,66	18,86	0,46	0,36	0,21	11,12	3,01	—	0,50	101,18
B	2,646	3,23	63,41	19,70	1,24	0,53	0,29	8,92	2,02	—	1,30	100,64
C	2,867	—	49,04	29,01	5,56	0,17	0,75	11,19	0,50	1,16	3,49	100,87

Der Glimmer hat eine von den gewöhnlichen Kali-Glimmern sehr abweichende Zusammensetzung und schliefst sich nur an den von Rammelsberg (1) untersuchten von unbekanntem Fundort und den von vom Rath (2) untersuchten, zu Arendal pseudomorph nach Wernerit vorkommenden an. — Vom Rath discutirt, indem er davon ausgeht, dafs die absolute Menge der Thonerde bei den Umwandlungen dieselbe geblieben sei, welche Substanzen bei diesen ab- und zutraten; bei der Umwandlung des Feldspaths zu der körnigen Masse und dann zu Glimmer wurden Kieselsäure und die Alkalien weggeführt, Eisenoxyd trat zu. Er ist der Ansicht, bei der Einwirkung der atmosphärischen kohlensäurehaltigen Wasser auf den Feldspath seien die Alkalien als kohlens. fortgeführt und die Kieselsäure zuerst in löslicher Modification ausgeschieden worden, welche letztere allmälig von selbst zu der unlöslichen, wie diese in den Quarzkörnern gefunden wurde, geworden sei; bezüglich weiterer Einzelnheiten verweisen wir auf die Abhandlung.

Ueber die Pseudomorphosen des Glimmers, die Art und die Ausdehnung, in welcher sie sich bilden, und die Bedeutung der Glimmerbildung für die Bodenkunde hat sich A. Knop (3) ausgesprochen.

Organoïde. Conistonit. Heddlit.

Nach einer Mittheilung von R. P. Greg (4) an Dana sind der Conistonit (5) und eine es begleitende, von Greg (6)

(1) Jahresber. f. 1849, 752. — (2) Jahresber. f. 1853, 857. — (3) Programm der Gewerbeschule zu Chemnitz, Ostern 1856; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 265. — (4) Sill. Am. J. [2] XXII, 252. — (5) Jahresber. f. 1854, 875. — (6) Edinb. N. Phil. Journ. [2] I, 365; Sill. Am. J. [2] XXI, 203.

als Heddlit bezeichnete, aus oxals. Kali bestehende Substanz Kunstproducte gewesen.

Pianzit. Hartit.

Kenngott (1) machte Mittheilungen über den Piauzit aus einer Braunkohlengrube vom Berge Chum bei Markt Tüffer an der Sann und über den Hartit aus einem Braunkohlenlager zu Rosenthal bei Köflach, in Steiermark. — Der Piauzit ist blätterig, der Blätter- oder Schieferkohle täuschend ähnlich, schwärzlich-braun ins Grünliche, in dünnen Splittern colophoniumbraun durchscheinend, von Härte 2 und darunter, von 1,186 spec. Gew. — Der Hartit ist graulichweifs bis farblos, durchscheinend bis durchsichtig, wachsartig glänzend, nach Einer Richtung vollkommen spaltbar, von Härte 1 und etwas darüber und 1,04 bis 1,06 spec. Gew. (Die kleinen Kryställchen, welche durch Umkrystallisiren des in Alkohol und in Aether löslichen Harzes erhalten wurden, waren lange schmale rhomboïdische Blättchen von 99½ und 80½, häufig mit abgestumpften spitzeren Winkeln, so dafs die Abstumpfung zur längeren Seite des Rhomboïds unter 117½, zur kürzeren unter 143° geneigt war.) Baumert fand, wie Kenngott mittheilt, den Schmelzpunkt dieses Hartits bei 72° und die Zusammensetzung gleich der von Schrötter (2) für den Hartit von Oberhart bei Gloggnitz gefundenen, C_6H_5 (gefunden im Mittel 87,77 pC. Kohlenstoff und 12,26 pC. Wasserstoff).

Anthracoxen.

Laurentz (3) untersuchte ein Erdharz, welches nach Reufs (dieser nennt dasselbe Anthracoxen) in der Steinkohle von Brandeisl bei Schlan in Böhmen (in bis zu 2,5 Zoll dicken und oft ziemlich ausgedehnten Lagen) vorkommt, bräunlichschwarz, von kleinmuscheligem Bruch, spröde, in dünnen Splittern mit hyacinthrother Farbe durchscheinend, von Härte 2,5 und spec. Gew. 1,181 ist, leicht

(1) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, 1856, Heft 1, 91. — (2) Pogg. Ann. LIX, 48; Berzelius' Jahresber. XXIV, 590. — (3) Wien. Acad. Ber. XXI, 271; J. pr. Chem. LXIX, 428; Jahrb. Miner. 1857, 326.

Anthracoxen. unter starkem Aufblähen schmilzt und schwierig einzuäschern ist. Nach Laurentz enthält dieses Harz 11,1 pC. Asche und, für aschenfreie Substanz berechnet, 75,3 pC. Kohlenstoff und 6,2 Wasserstoff. Es löst sich in Aether nur theilweise, in Weingeist nicht, aber feingepulvert der Luft längere Zeit ausgesetzt absorbirt es Sauerstoff und wird es theilweise in Weingeist löslich.

Erdöl. Ueber das Erdöl von Burmah vgl. S. 606.

Chemische Geologie.

Allgemeines.

G. Bischof's Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie, dessen Erscheinen seiner Zeit in diesen Berichten begrüfst wurde (1) und aus welchem einzelne Resultate, soweit es die diesen Berichten gesteckten Grenzen erlaubten, hier besprochen wurden, liegt seit dem Jahre 1855 beendet vor. Was diese Arbeit für die Methodik geologischer Erklärung, was sie speciell für die Erkenntnifs der Wirksamkeit des Wassers und den Einflufs dieses Agens auf die Bildung und die Umwandlung von Gesteinen geleistet hat, wird anerkannt bleiben, wenn auch die von Bischof gezogenen Folgerungen durch die Resultate anderer Forschungen wesentliche Beschränkung erleiden; und bestätigen wird sich, wie in der Geschichte der Naturwissenschaften so oft, dafs namentlich die vorzugsweise von Einer Seite die Beantwortung grofser wissenschaftlicher Fragen anstrebenden Forschungen es sind, welche die Entwickelung der Wissenschaft fördern und, jede den ganzen möglichen Einflufs Einer Untersuchungsweise und Einer Art der Thätigkeit in der Natur darlegend, sich gegenseitig dann berichtigen und ergänzen.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1230.

Spaltungs-richtungen der Gesteine.

Tyndall (1) hat die Absonderungsrichtungen und Schieferstructur der Gesteine mit den Spaltungsrichtungen in Krystallen verglichen und die Unterschiede der beiden Arten von Erscheinungen hervorgehoben. Er erinnert daran, dafs die Absonderungsrichtung in Gesteinen häufig von der Lage der Schichten unabhängig ist, und bringt Beweise dafür bei (die Zerdrückung von Muschelschalen in Schiefergesteinen, die wellenförmige Biegung von Schichten in solchen Gesteinen, die plattgedrückten Gesteinsknollen in ihnen), dafs Gesteine mit solchen Absonderungsrichtungen starkem Druck ausgesetzt waren, und dafs alsdann die Absonderungsrichtungen auf die Richtung, in welcher der Druck wirkte, rechtwinkelig stehen. Dafs Gesteine mit schieferiger Structur starkem Druck ausgesetzt waren und die Absonderungsrichtung rechtwinkelig zu der Richtung des Drucks steht, war schon vorher durch Sharpe und Sorby erkannt worden; doch hatte man den in der Schiefermasse enthaltenen dünnen Blättchen einer anderen Substanz, Glimmerblättchen z. B. oder ähnlichen, wesentlichen Antheil an der Schieferstructur beigelegt. Tyndall zeigt, dafs man auch homogenen Massen, reinem Wachs z. B., durch starken Druck dünnschieferige Structur geben kann, und zwar stehen auch hier die Absonderungsrichtungen rechtwinkelig zu der Richtung, in welcher der Druck wirkte. Nach Tyndall's Ansichten werden die Theile einer Masse, in welche diese sich bei dem Erstarren oder dem Austrocknen stets zerklüftet, durch starken Druck ausgeplattet, und die gegen die Richtung des Druckes nothwendig rechtwinkeligen Grenzflächen dieser Massen sind es, nach welchen dann die Absonderung leicht vor sich geht. — An Tyndall's Darlegung seiner Ansichten knüpfen sich Mittheilungen von Warren de la Rue (2) und Herschel (3), welche namentlich einzelne Thatsachen betreffen, die Tyn-

(1) Phil. Mag. [4] XII, 35. — (2) Phil. Mag. [4] XII, 157. — (3) Phil. Mag. [4] XII, 197.

dall angeführt hatte; von Sorby (1), welcher die von Tyndall dargelegte Ansicht als nicht wesentlich von der durch ihn selbst früher aufgestellten verschieden nachzuweisen sucht; und von Haughton (2), welcher aus der Gestaltsveränderung der in Schiefergesteinen sich findenden Conchylienschalen auf die Art und die Gröfse des Drucks, welcher einwirkte, schliefst.

Gangbildungen.

Bezüglich einiger Publicationen über die Bildung der Erzgänge müssen wir hier auf die Abhandlungen selbst verweisen, da ein ausführlicheres Eingehen auf die Beweisführungen der verschiedenen Forscher die Grenzen dieses Berichts überschreiten würde. Durocher (3) vertheidigt, dafs die Erzgänge sich in verschiedener Weise gebildet haben, namentlich durch Eindringen geschmolzener Massen, durch das Zusammentreffen metallhaltiger und anderer (namentlich Schwefelwasserstoff enthaltender) Dämpfe, und durch die Ausscheidung von Metallverbindungen aus metallhaltigen wässerigen Lösungen, bei Zutritt anderer Lösungen; er stützt sich namentlich darauf, in welcher Weise die in Erzgängen vorkommenden Verbindungen sich künstlich nachbilden lassen. Fournet (4) streitet dafür, dafs die Ausfüllung der Gänge vorzugsweise durch geschmolzene Substanzen und die Gangbildung überhaupt in derselben Weise wie die der Nebengesteine — meist plutonischer — erfolgt sei; schwer schmelzbare Substanzen könnten durch die Beimischung anderer schmelzbar gemacht worden sein; mehrere geschmolzene Substanzen könnten noch unter ihrem Schmelzpunkt im flüssigen Zustand (in dem der s. g. Sur-

(1) Phil. Mag. [4] XII, 127; Tyndall's Bemerkungen dazu daselbst 129. — (2) Phil. Mag. [4] XII, 409. — (3) Compt. rend. XLII, 850; Instit. 1856, 175; Jahrb. Miner. 1856, 472. Ferner Compt. rend. XLII, 1251; Instit. 1856, 242. — (4) Compt. rend. XLII, 1097; Instit. 1856, 220; Jahrb. Miner. 1856, 586. Ferner (namentlich bezüglich der secundären Einwirkung der atmosphärischen Agentien und in die Gänge in Lösung eingeführter Substanzen) Compt. rend. XLIII, 842 und 894.

Gangbildungen.

fusion) geblieben sein. G. Bischof(1) sucht darzulegen, dafs der Absatz der Erze in Gängen wesentlich davon abhängt, dafs lösliche metallische Verbindungen (namentlich aus dem Nebengestein) durch Gewässer in sie geführt und darin, z. B. durch Zusammentreffen mit andern Substanzen, als schwerer lösliche abgeschieden werden.

W. B. Rogers (2) hat seine Ansichten über die Bildung und Anhäufung des kohlens. Eisenoxyduls in den Schichten der Steinkohlenformation mitgetheilt.

Stalactitenbildung.

C. Märtens (3) hat bezüglich der Tropfsteinbildung in der Baumanns- und der Bielshöhle nachzuweisen gesucht, dafs hier der kohlens. Kalk nicht aus wässeriger Lösung durch Verdunsten der Kohlensäure in Hohlräumen ausgeschieden worden sei, sondern dafs er sich in Gyps — theilweise so wie Märtens früher (4) die Bildung von Kalktuff aus Gyps zu erklären suchte, theilweise durch kohlensäurehaltiges Wasser zugeführt — gebildet habe und dafs der Gyps später ausgewaschen worden sei, wo die tropfsteinförmigen Kalksteinmassen ungelöst blieben. Er stützt sich namentlich darauf, dafs das Wasser aus den Quellen jener Höhlen (5) viel weniger kohlens. Kalk enthält, als das Wasser von Brunnen und Bächen jener Gegenden, die keine Tropfsteinbildung zeigen.

Thätigkeit d. Organischen zur Bildung v. Gesteinen.

Ehrenberg (6) hat seine Untersuchungen über den Grünsand, deren nach vorläufigen Mittheilungen schon in einem früheren Jahresbericht (7) erwähnt wurde, jetzt vollständig veröffentlicht. Im Anschlufs an Ehrenberg's

(1) Lehrb. d. chem. u. physik. Geologie II, 1864 ff., namentlich 2121 ff. — (2) Sill. Am. J. [2] XXI, 339. — (3) Jahrb. Miner. 1856, 537. — (4) Jahresber. f. 1855, 992. — (5) Märtens fand in 1000 Th. Wasser aus den Quellen der Baumannshöhle 0,106 kohlens. Kalk, 0,026 kohlens. Eisenoxydul u. 0,018 Gyps, der Bielshöhle 0,1 kohlens. Kalk, 0,065 kohlens. Eisenoxydul und 0,018 Gyps. — (6) Abhandlungen der Academie der Wissensch. zu Berlin 1855: Ueber den Grünsand und seine Erläuterung des organischen Lebens. — (7) Jahresber. f. 1854, 884 f.

Forschungen hat J. W. Bailey (1) Bemerkungen über die Entstehung des Grünsands und seine Bildung noch in unseren Meeren mitgetheilt.

Ungeschichtete Gesteine. Granit.

Im Anschlufs an die Discussion zwischen Fournet und Durocher über die Bildung der erzführenden Gänge (2) hat sich zwischen diesen Geologen über die Bildungsweise des Granits ein Streit entsponnen, welcher weniger die von beiden in ziemlicher Uebereinstimmung getheilte Ansicht (3) über die Entstehung dieses Gesteins, als die Priorität bezüglich derselben betrifft; wir verweisen auf die Abhandlungen (4).

Gneufs.

Quincke (5) gab als einen Beitrag zur Kenntnifs des rothen und des grauen Gneufses des Erzgebirges, welche beiden Hauptgruppen des erzgebirg'schen Gneufses Müller (6) unterschieden hatte, Analysen von Handstücken der hauptsächlichsten Gneufsvarietäten, welche Cotta (7) im Annaberger Revier gesammelt hatte. Wir geben hier die unmittelbaren Resultate der Analysen und die daraus für 100 Th. wasserfreier Substanz berechneten; ferner für diejenigen Varietäten, welche sich in Uebereinstimmung mit Bunsen's Gesteinmischungsgesetze (8) zusammengesetzt zeigen, α, die Menge normal-pyroxenischer Masse, die mit 1 Th. normaltrachytischer Masse gemischt die Zusammensetzung des Gesteins ergiebt.

A Granitähnlicher Gneufs, zum rothen gehörig, zwischen Laubsdorf und Eppendorf; ein gleichmäfsiges, feinkörniges Gemenge von rothem Feldspath mit Quarz und grauem Glimmer. — *B* Granitähnlicher Gneufs, wie der vorhergehende zum rothen gehörig, zwischen Metzdorf und Flöhe am rechten Gehänge; die Analyse ist von Easter ausgeführt. —

(1) Aus Proc. Bost. Soc. Nat. Hist. V, 364 in Sill. Am. J. [2] XXII, 280; Jahrb. Miner. 1857, 91. — (2) Vgl. S. 893. — (3) Es ist im Wesentlichen die im Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1267 nach Durocher erörterte. — (4) Fournet : Compt. rend. XLII, 1097; XLIII, 188. 849. Durocher : Compt. rend. XLIII, 29; 326. — (5) Ann. Ch. Pharm. XCIX, 232; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 804. — (6) Jahrb. Miner. 1850, 592. — (7) Vgl. Jahrb. Miner. 1853, 89. — (8) Vgl. Jahresber. f. 1850, 767; f. 1851, 847.

Gneufs.

C Gneufs, granitähnlich wie *B*, nur dichter und fester, von derselben Localität wie *B*, ebenfalls zum rothen gehörig. — *D* Graues feinkörniges, von Müller zum rothen Gneufs gerechnetes, von Naumann als Glimmertrapp bezeichnetes Gestein von einer Localität zwischen Metzdorf und Thiemendorf bei Oederan. — *E* Glimmerschieferähnliches, Feldspath und Granat eingesprengt enthaltendes Gestein von einer Localität zwischen Laubsdorf und Thiemendorf bei Oederan, mit welchem der mit *A* bezeichnete Gneufs wechselt. — *F* Gestein von derselben Localität, nur durch seine rothe Farbe von *E* verschieden. — *G* normalste und gewöhnlichste Varietät des Freiberger grauen Gneufses.

	A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*
a	0,0373	0,0309	0,1114	0,2045			
SiO_2 . . .	75,91	75,61	74,46	73,96	63,11	65,09	66,46
Al_2O_3 . . .	14,11	12,25 *)	15,22	14,14	21,14	19,61	16,20
FeO . . .	2,03	1,46	1,89	4,19	5,79	8,61	5,81
CaO . . .	1,14	2,27	1,13	3,04	0,87	0,84	2,82
MgO . . .	0,40	1,11	0,55	1,69	1,81	0,89	2,17
KO . . .	4,16	3,95	4,61	1,73	2,98	2,51	3,98
NaO . . .	1,77	3,35	2,93	2,93	1,14	1,22	3,20
Glühverlust .	1,16	?	1,15	1,30	3,21	4,11	1,59
Summe . .	100,68	100,00	101,94	102,98	100,05	102,88	102,23

*) Aus dem Verlust bestimmt.

Auf 100 wasserfreie Substanz berechnet :

	A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*
SiO_2 . . .	76,28	75,61	73,88	72,74	65,17	65,89	66,04
Al_2O_3 . . .	14,17	12,25	15,10	13,91	21,83	19,85	16,10
FeO . . .	2,04	1,46	1,88	4,12	5,98	8,72	5,77
CaO . . .	1,14	2,27	1,13	2,99	0,90	0,85	2,80
MgO . . .	0,41	1,11	0,54	1,66	1,86	0,90	2,16
KO . . .	4,18	3,95	4,57	1,70	3,07	2,54	3,95
NaO . . .	1,78	3,35	2,90	2,88	1,18	1,24	3,18

A und *B* stimmen fast genau mit der normaltrachytischen Zusammensetzung überein, wie sie sich denn auch petrographisch dem wahren Granit am meisten nähern; sie sind als ursprüngliche, von keiner Metamorphose berührte Gesteine zu betrachten. *C* und *D* lassen sich als Mischungen des normal-trachytischen mit dem normal-pyroxenischen Gestein betrachten, nicht aber *E*, *F* und *G*, welche mehr Thonerde und Eisenoxydul enthalten (*E* auch viel zu wenig Kalk), als ihrem Kieselsäuregehalt entsprechen

würde, wenn sie dem Bunsen'schen Gesteinsmischungsgesetze folgten. Quincke macht darauf aufmerksam, dafs die Zusammensetzung von *E*, *F* und *G* der mehrerer Thonschiefer und daraus durch Metamorphismus hervorgegangener Gesteine, u. a. mehrerer durch Carius (1) untersuchter, ziemlich nahe kommt. Er glaubt aus seinen Analysen schliefsen zu können, dafs ein Theil der zum rothen Gneufs gerechneten Varietäten ursprüngliche plutonische Gesteine sind, dafs dagegen andere Varietäten des rothen Gneufses und der graue Gneufs metamorphische Thonschiefer sind, bei denen die mit ihnen zusammen vorkommenden ursprünglichen plutonischen Gesteine die Umwandlung herbeiführten; in welcher Weise und ob an Ort und Stelle die Umwandlungen vor sich gegangen seien, bleibt noch dahingestellt.

Melaphyr.

Richthoffen (2) hat verschiedene Melaphyre, theils aus Thüringen, theils aus Schlesien, untersucht.

I Melaphyr vom Schneidemüllersberge bei Ilmenau in Thüringen, basaltfarben, glänzt in Folge unzähliger Kryställchen, enthält grünliche durchscheinende Krystalle eines Feldspaths; spec. Gew. 2,708, Härte = 6; zeigt keinen Thongeruch und braust nicht mit Säuren. — II S. g. Melaphyr aus dem Thale des Flusses Schleuse in Thüringen; die dunkelaschgraue Masse enthält kohlens. Kalk, verschiedene Feldspathe, schwarze Glimmerblättchen und etwas Quarz. — III Dichter schwarzer Melaphyr vom Buchberge bei Landeshut in Schlesien; glänzend, von unebenem Bruch, spec. Gew. 2,741 und Härte 5; fast homogen ohne Ausscheidung von Krystallen. — IV Ebendaher, mit Spuren von Zersetzung; enthält dem Rubellan ähnliche Glimmerblättchen, wovon im frischen Gestein keine Spuren sind; braust nicht mit Säuren, zeigt aber Thongeruch. — V und VI ein Gesteinsstück, dessen innerer Theil (V, spec. Gew. = 2,712) aschgrau oder grünlich, der äufsere (VI; spec. Gew. 2,727) braun ist; deutliche Zeichen der Zersetzung. — VII ein Stück vom Buchberge, rothgrau, fast matt, von Härte 6, in Säuren nicht brausend, Thongeruch zeigend (einzelne braune Ausscheidungen brausen mit Säuren, sie bestehen aus Spatheisenstein mit braunem Eisenocher). — VIII Mandelsteinartiger

(1) Jahresber. f. 1855, 988 ff. — (2) Aus dessen Dissertation: De melaphyro, Berolini 1856, in Kenngott's Uebersicht der miner. Forsch. im Jahre 1855, 140.

Melaphyr.

Melaphyr vom Buchberge, stark zersetzt; Grundmasse aschgrau in's Violblaue, weich, matt, braust stark mit Säuren und zeigt starken Thongeruch; enthält viele unregelmäfsige Blasenräume, erfüllt mit verschiedenen Mineralien. — IX Melaphyr aus der Gegend des Dorfes Johannisberg, zwischen Landeshut und Glatz, dem Aussehen nach mehr pechstein- als melaphyrartig, schwarz, von Härte 6,5 und spec. Gew. 2,6275; enthält einzelne Feldspathkrystalle. — X Dem Thonporphyr oder Porphyrit ähnliches Gestein von Langwaltersdorf bei Waldenburg in Schlesien, braun, dicht, von muschligem Bruch, Härte 6,0, keine ausgeschiedenen Krystalle enthaltend.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	N
SiO_3 .	55,54	54,96	54,58	50,30	46,52	47,54	54,41	50,31	57,82	62,74	54,1
Al_2O_3	23,74	31,14	18,92	25,28	20,83	18,17	25,08	24,08	17,53	12,83	20,9
FeO .	3,92		10,87	12,93	9,76	—	—	—	8,43	—	8,0
Fe_2O_3	—	—	—	—	—	10,08	7,70	5,78	—	5,39	—
CaO .	7,26	4,98	7,17	5,10	10,80	8,44	3,31	6,98	10,53	5,84	6,2
MgO .	2,39	Spur	1,15	0,94	3,21	2,84	1,90	3,00	0,65		2,1
NaO .	2,76	3,33	4,08	2,27	2,51	3,08	3,52	0,34	5,04	11,06	3,2
KO .	1,27			1,03		0,30		2,42			1,7
HO .	1,69	2,72	2,11	2,46	2,03	2,24	2,87	2,81		1,73	2,0
PO_5 .	0,54	0,73	1,12	Spur	1,21	—	0,76	0,56	—	0,41	0,9
CO_2 .	—	2,13	—	Spur	3,13	4,04	0,45	3,72	—	—	—
TiO_2 .	0,89	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,3
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	96,73	100,00	100,00	100,00	100,00	100,0

Die Normalzusammensetzung des unzersetzten Melaphyrs leitet Richthoffen aus seinen Analysen des Melaphyrs vom Buchberge bei Landeshut (III) und von Ilmenau (I), Söchting's Analyse (1) des Melaphyrs vom letzteren Orte und Delesse's Analyse (2) des Melaphyrs von Belfahy im Mittel ab, wie in der vorhergehenden Zusammenstellung unter *N* angegeben. Die beiden Mineralien, aus welchen der Melaphyr, nach seinem Verhalten unter dem Mikroscop und bei Einwirkung erhitzter Säuren, besteht, sind Feldspath (gewöhnlich als Labrador betrachtet, sei aber vielleicht Oligoklas, wofür namentlich das spec. Gew. spreche) und Augit oder Hornblende, mit gröfserer Wahrscheinlichkeit die letztere. Bei eintretender Zersetzung werden durch kohlensäurehaltiges Wasser Carbonate von Kalk, Magnesia und Eisenoxydul gebildet; die Farbe wird heller, die Härte

(1) Jahresber. f. 1854, 896. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1276.

geringer, Säuren erzeugen Brausen und Thongeruch wird bemerkbar. Später werden die Carbonate von Kalk und Magnesia weggeführt, das kohlens. Eisenoxydul wird zu Brauneisenstein, der Wassergehalt nimmt zu und das Gestein wird gebräunt. Das Brausen mit Säuren nimmt ab, wenn die Carbonate weggeführt werden, und Eisencarbonat und Brauneisenstein finden sich in Hohlräumen abgelagert. Auch die Kieselsäure wird nach und nach grofsentheils fortgeführt und es bleibt eine thonige braune Masse, welche Thonerdesilicat, freie Kieselsäure, Brauneisenstein und geringe Mengen von Silicaten von Magnesia, Kali und Natron enthält.

Porphyr.

In rothem quarzführendem Porphyr von Alt-Lässig bei Waldenburg in Schlesien fand Richthoffen :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO, KO, HO	PO_5
75,54	9,46	1,89	Spur	2,84	10,87	Spur.

Phonolith.

Nach Jenzsch (1) lassen sich die Phonolithe des böhmischen Mittelgebirges sämmtlich auf ein ursprünglich wasserfreies Gestein zurückführen, aus welchem der Nestomitzer Berg auf dem linken Elbufer in der Nähe von Aussig besteht. Die frischesten Partieen dieses Gesteins ergaben nur Spuren von Wasser. Nach Jenzsch's mineralogisch-mikroscopisch-chemischen Untersuchungen betrachtet er als Gemengtheile dieses Gesteins Sanidin (glasigen Feldspath), Nephelin, dem Arfvedsonit ähnlichen Amphibol, Sphen und Spuren von Schwefelkies; von den übrigen in den böhmischen Phonolithen beobachteten Mineralien (Magneteisen, Titaneisen, Eisenoxyd, Glimmer, ein dem Chlorophänerit ähnliches Mineral und eine Reihe von Zeolithen) vermuthet er, dafs sie secundäre Bildungen seien. — Das Nestomitzer Gestein (im frischen Zustande perlgrau, an den Kanten durchscheinend, von bedeutender

(1) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. VIII, 167; theilweise Pogg. Ann. XCIX, 417; im Ausz. J. pr. Chem. LXX, 128.

Phonolith. Härte und dem spec. Gew. 2,569 bis 2,575) ergab bei der Analyse :

Glüh-verl.	PO_5	TiO_2	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	LiO
1,29	0,29	1,44	56,28	20,58	2,86	1,45	0,46	0,32	5,84	9,07	0,05

aufserdem 0,54 pC. Chlor, Spuren von Fluor, 0,02 Schwefel (0,04 pC. Schwefelkies entsprechend); Jenzsch berechnet für die wesentlichen Gemengtheile : 3,67 pC. Sphen, 53,55 Sanidin, 31,76 Nephelin und 9,34 dem Arfvedsonit ähnlicher Amphibol (Summe 98,36). — Die Veränderung (Verwitterung) der böhmischen Phonolithe beruht nach Jenzsch meistens auf der Wegführung einzelner Bestandtheile, wobei die zurückbleibende Masse porös wird und oft grofse Hohlräume zeigt, die bald mit neugebildeten Mineralien (namentlich mit Zeolithen, zuweilen auch gleichzeitig mit Kalkspath), bald mit einem Theil des sie früher ganz erfüllenden Minerals oder Zersetzungsproducten desselben erfüllt sind. Weniger häufig beruhe die Verwitterung in einer Auslaugung des Gesteins, bei welcher die Auslaugungsproducte nur zum Theile weggeführt wurden, der gröfsere Theil derselben aber, einem Cemente vergleichbar, mit den noch unzerstörten Gemengtheilen des Gesteins eine homogen erscheinende, harte, grüne, glänzende Masse bildete.

G. vom Rath (1) analysirte I Phonolith von Olbersdorf, 1 Stunde südwestlich von Zittau (das untersuchte Gestein hat eine graue Grundmasse, ist äufserst dünnschieferig, zeigt kleine Krystalle von glasigem Feldspath in die Grundmasse eingewachsen, hat 2,596 spec. Gew.; es ist sehr zur Verwitterung geneigt und zeigt bis zu 1 Zoll dicke Verwitterungsrinden; der unverwitterte Theil zerfiel durch 24stündiges Behandeln des feingepulverten Gesteins mit Salzsäure bei 60 bis 70° und Ausziehen der frei gewordenen Kieselsäure aus dem Ungelösten mittelst kohlens.

(1) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. VIII, 291.

Natrons zu 22,13 pC. Zersetztem und 77,87 Unzersetztem); II Phonolith von der Lausche, etwa 2 Stunden südwestlich von Zittau (er hat eine grünlichgraue stark durchscheinende Grundmasse, worin nur sehr wenige kleine Krystalle von glasigem Feldspath eingewachsen sind, weniger schieferige Structur als der vorhergehende und scheint auch weniger zur Verwitterung geneigt zu sein; das spec. Gew. ist = 2,566; wie eben angegeben behandelt zerfiel dieser Phonolith zu 36,22 pC. durch Salzsäure Zersetztem und 63,78 Unzersetztem); III die Verwitterungsrinde von I (diese ist in der Nähe des frischen Kerns fast weifs, näher gegen die Oberfläche gelblichbraun, erscheint unter dem Mikroscop als ein lockeres Aggregat zahlloser krystallinischer Schuppen, zeigte in kleinen Stücken das spec. Gew. 2,426, zerfiel, wie oben angegeben behandelt, zu 5,37 pC. durch Salzsäure Zersetztes und 94,63 Unzersetztes). Wir geben hier für die untersuchten Gesteine die Zusammensetzung *a* im Ganzen (im Mittel der mit kohlens. Natron und mit Flufssäure ausgeführten Analysen), *b* des durch Salzsäure nicht zersetzten Antheils (ebenso; dieser Antheil wurde bei III nicht besonders untersucht), *c* des dadurch zersetzten (1):

Phonolith.

		SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
I	*a*	61,54	19,31	4,19 *)	—	1,33	0,10	5,86	7,65	0,71	100,69
	b	66,04	17,62	2,55	—	1,07	0,41	6,56	6,29	—	100,54
	c	43,74	22,39	10,79	—	2,96	0,47	3,72	12,98	3,24	100,59
II	*a*	59,17	19,74	3,39	—	0,92	0,15	6,45	8,88	1,18	99,88
	b	66,35	17,59	3,30	—	0,59	0,37	6,65	6,10	—	100,95
	c	46,48	23,85	3,07	0,94†)	1,56	0,40	2,85	15,54	3,25	97,94
III	*a*	63,93	16,16	4,68	—	0,69	0,44	8,13	5,03	0,80	99,86
	c	20,05	—	49,96 **)	—	2,33	1,45	2,85	2,66	14,66	93,94

*) mit etwas Manganoxyd. — †) mit wenig Eisenoxydul. — **) Magneteisen.

(1) Das Eisen ist in der Zusammenstellung als Eisenoxyd angeführt. Bei dem Kochen mit Salzsäure bei möglichst abgehaltener Luft lösten sich aus dem Phonolith I 2,05 pC. Eisenoxyd und 1,73 Oxydul, aus II 1,25 pC. Eisenoxyd und nur 0,34 Manganoxydul mit wenig Eisenoxydul.

Phonolith.

Vom Rath hebt als Resultate seiner Untersuchungen Folgendes hervor. Betrachtet man die unverwitterten Gesteine als Ganzes, so besitzen sie (wenn alles Eisen in ihnen als Oxyd genommen wird) eine durch eine einfache Formel, und zwar die des Oligoklases, ausdrückbare Zusammensetzung; ein hoher Kali- und Eisenoxydgehalt würde den Oligoklas, der die Zusammensetzung dieser Gesteine hätte, auszeichnen. Es bestätigt sich das Gesetz, dafs, je specifisch schwerer ein Phonolith ist, um so geringer die Menge seines durch Säuren zersetzbaren Gemengtheiles ist. Der durch Salzsäure unzersetzbare Gemengtheil beider Gesteine ist fast gleich zusammengesetzt, und seine Zusammensetzung schliefst sich derjenigen des glasigen Feldspaths an, indem Natron zum Theil das Kali vertritt. Eine gesetzmäfsige Mischung konnte für den durch Salzsäure zersetzbaren Gemengtheil beider Gesteine nicht ermittelt werden; Nephelin läfst sich in demselben annehmen, allein es bleibt dann immer ein Rest, welcher keine bestimmte Deutung zu erlauben scheint; bemerkenswerth ist, wie sehr das Natron im löslichen Theile vorherrscht. Es bestätigt sich, dafs durch die Verwitterung des Gesteins die Menge des löslichen Antheils sich vermindert; es scheint, dafs in der verwitterten Rinde die Menge der Alkalien sich nicht verändert, ihr Verhältnifs aber sich umgekehrt hat; die Verwitterung alterirt nicht wesentlich den Gehalt an Magneteisen (welches bei Behandlung des Gesteins mit heifser Salzsäure ganz aufgelöst wurde), vermindert aber den Gehalt an Natron mehr als die Einwirkung heifser Säure vermag.

Trachyt.

Lewinstein (1) analysirte Trachyt aus der Eifel, *A* vom Wege zwischen Boos und Kehlberg, *B* von der Isenburg :

(1) J. pr. Chem. LXVIII, 101 f.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	MnO	NaO	KO
A	63,45	20,58	4,64	3,62	1,68	Spur	3,56	2,57
B	64,94	16,96	4,86	2,09	0,21	0,37	5,68	4,89

Domit.

L e w i n s t e i n (1) analysirte auch ein Stück Domit vom Puy-de-Dôme. Das untersuchte Stück war von hellgrauer Farbe, geringer Härte, einem dem des Sandsteins ähnlichen Bruch und dem spec. Gew. 2,605. Es wurden darin gefunden :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	HO	Summe
60,97	20,92	3,81 *)	0,14	0,29	5,03	8,88	0,38	100,42.

*) vielleicht theilweise als FeO darin enthalten.

Die nach G i r a r d i n in dieser Felsart enthaltene organische Substanz konnte L e w i n s t e i n nicht bemerken.

Lava.

R a m m e l s b e r g (2) untersuchte die graue poröse Vesuv-Lava vom Jahre 1811, welche derben Leucit (*B* auf S. 853) und weifse Leucitkörner (*C* daselbst) enthält. Er fand I in einem Bruchstück der ganzen Lava, II in grobem Pulver, aus welchem zuvor die weifsen Leucitkörner gröfstentheils ausgelesen waren, *a* für den durch Salzsäure zerlegbaren Theil (dieser betrug in I 79,76, in II 59,95 pC.), *b* für den durch Salzsäure nicht zerlegbaren Theil (dieser betrug in I 20,24, in II 40,05 pC.; die angegebenen Resultate sind die Mittel je zweier Analysen, bei welchen mit kohlens. Natron und mit Flufssäure aufgeschlossen wurde), *c* im Ganzen :

		SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	CuO	Glüh-verl.	Summe
I	*a*	37,04	18,50	4,68	3,18	3,26	0,06	8,04	1,94	0,56	0,19	77,45
	b	9,44	4,16	—	1,82	2,49	1,42	0,90		—	—	20,28
	c	46,48	22,66	4,68	5,00	5,75	1,48	8,94	1,94	0,56	0,19	97,68
II	*a*	24,38	12,13	6,19	4,21	3,35	0,02	6,74	1,35	0,40	0,10	58,87
	b	24,96	5,65	—	1,96	4,52	1,25	0,91	0,33	—	—	39,58
	c	49,34	17,78	6,19	6,17	7,87	1,27	7,65	2,68	0,40	0,10	99,45

R a m m e l s b e r g schliefst, dafs in dieser Lava neben Leucit (dessen Menge er in I zu 38, in II zu 36 pC. ab-

(1) Pogg. Ann. XCVIII, 168; J. pr. Chem. LXVIII, 545; Chem. Centr. 1856, 507. — (2) Pogg. Ann. XCVIII, 159.

Lava. leitet), Augit und Magneteisen ein natron- und kalkhaltiges Silicat von nicht genauer zu bestimmender Zusammensetzung vorhanden ist.

Nach Ch. Sainte-Claire Deville (1) enthalten die 1855 ausgeworfenen Laven des Vesuvs 1,4 bis 2,2 pC. phosphors. Kalk, und auch eine kleine Menge (etwa 0,3 pC.) Chlor, theilweise in einer löslichen Verbindung eingemengt; seine Bemerkungen über den Leucit der Laven vgl. S. 852.

Vulkanische Emanationen. Ueber die in den Fumarolen der Vulkane des südlichen Italiens enthaltenen Gase theilt Deville Folgendes mit. Die Gase, welche im Mai bis October 1855 an verschiedenen Stellen des am 1. Mai 1855 aus dem Vesuv ausgetretenen Lavastroms, s. g. trockene Fumarolen begleitend, entwichen, waren atmosphärische Luft, vielleicht mit wenig vermindertem Sauerstoffgehalt. Im September gesammelte Gase aus den Fumarolen des oberen Vesuvkraters, welche Wasserdampf, etwas Schwefel und eine Spur Schwefelwasserstoff entweichen liefsen und deren Temperatur 60 bis 90° betrug, enthielten 3,5 bis 9,3 pC. Kohlensäure und aufserdem auch reine oder nur wenig sauerstoffärmere atmosphärische Luft. Auch das Gas von anderen heifsen Fumarolen des Vesuvs und des Aetna's, welche neben Wasserdampf Chlorwasserstoff und schwefelige Säure oder Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff enthielten, bestand aus atmosphärischer Luft. Es bestätigt sich, dafs ein Vulkan, dessen Kegel durch Spalten der Luft zugänglich ist, diese, wie ein Schornstein, einsaugt und wieder entströmen läfst; dasselbe gilt für die Laven. — Das Gas, welches am 5. October in dem *Lago di naftia* (See von Palici) in Sicilien gesammelt war, enthielt 17,4 Volumprocente Sauerstoff und 82,6 Stickstoff; das am 22. October gesammelte 5,0 Kohlensäure, 15,8 Sauerstoff und 79,2 Stickstoff; brennbare Gase waren nicht darin enthalten.

(1) Compt. rend. XLII, 1167; Instit. 1856, 226; Chem. Centr. 1856, 652.

Auf die Besprechung einer Reihe vorläufiger Mittheilungen, welche Deville bezüglich 1856 im südlichen Italien angestellter Beobachtungen über vulkanische Emanationen gemacht hat (1), gehen wir jetzt noch nicht ein, da eine Zusammenfassung derselben in eingehenderer Bearbeitung wohl bald zu erwarten ist (2).

Borsäurefumarolen.

C. Schmidt (3) hat Untersuchungen über die Borsäurefumarolen vom Monte Cerboli in Toscana ausgeführt. Wir heben daraus hervor, dafs — den früheren Angaben entgegen, durch unmittelbares Verdichten der Gas- und Dampfströme lasse sich keine Borsäure erhalten, die doch in den die Mündungen dieser Ströme überdeckenden Schlammseen sich vorfindet und anhäuft — nach Schmidt's Versuchen die unmittelbar, ohne Wasserzutritt, verdichteten Fumarolendämpfe allerdings präformirte Borsäure enthalten, neben Kohlensäure und Ammoniak in bedeutender und Schwefelwasserstoff in geringerer Menge; Schmidt bestimmt annähernd den Gehalt der condensirten Fumarolenflüssigkeit an Borsäure zu 0,1 pC. — Der dunkelgraue brodelnde Schlamm der kleinen Schlammseen (Lagoni) ist ein Gemenge von Gyps, unterschwefligs. und schwefligs. Salzen des Ammoniaks, der Magnesia und kleiner Mengen Kali und Natron, etwas Schwefelammonium und kohlens. Ammoniak mit aufgewirbeltem dolomitischem Kalkthon des Untergrundes, gefärbt durch Schwefeleisen. In den Klärbassins und während des Eindunstens wird die Flüssigkeit reicher an schwefels. Salzen unter Verschwinden der Schwefelalkalimetalle und niederer Oxydationsstufen des Schwefels; Gyps scheidet sich auf dem Wege, welchen die Flüssigkeit bei dem Eindunsten zurücklegt, aus. Die nach dem Auskrystallisiren des gröfsten Theils der Borsäure aus der eingeengten Flüssigkeit bleibende Mutterlauge ist wechselnd

(1) Compt. rend. XLIII, 204. 359. 431. 533. 606. 681. 745. —
(2) Nach Deville's Anzeigen: Compt. rend. XLIII, 955; XLIV, 58. —
(3) Ann. Ch. Pharm. XCVIII, 273; im Ausz. J. pr. Chem. LXIX, 266.

zusammengesetzt; Schmidt fand in 100 Th. *A* von Abich 1850 mitgebrachter (spec. Gew. 1,0987), *B* von ihm selbst 1855 geschöpfter Mutterlauge (spec. Gew. 1,1046) :

	NH_4O, SO_3	MgO, SO_3	CaO, SO_3	KO, SO_3	NaO, SO_3	NH_4Cl	NH_4O	Fe_2O_3 Al_2O_3 *)	BO_3	Summe
A	5,328	4,116	0,160	1,086	0,266	0,178	0,159	0,019	1,754	13,066
B	9,667	1,843	0,102	0,419	0,515	0,109	0,614	0,011	3,094	16,373

*) mit Spuren von Manganoxyd und Kieselsäure.

Schwefelerde.

J. A. Brem (1) untersuchte die s. g. Schwefelerde vom Berge Büdös in Siebenbürgen, eine aschgraue in's Gelbe gehende lehmige Masse, welche den Schwefel ungleich vertheilt bis pulverförmig eingemengt enthält. Drei Proben ergaben :

	SiO_3	Al_2O_3	CaO	SO_3	S	HO u. organ. Subst. *)
1)	16,98	11,88	6,58	9,30	47,01	8,25
2)	11,02	9,50	4,87	7,00	61,00	6,62
3)	11,99	7,93	6,50	4,56	63,96	5,07

*) aus der Differenz.

Alaunerde.

Die am Berge Büdös gleichfalls vorkommende Alaunerde, welche wahrscheinlich durch zersetzten Trachyt dieser Gegend gebildet werde, enthält nach Brem :

SiO_3	Al_2O_3	KO	CaO	FeO	SO_3	HO *)
14,00	18,98	1,00	9,65	1,34	51,59	3,54

*) in Alaun u. Gyps gebunden.

Geschichtete Gesteine. Bituminöser Schiefer.

A. E. Reufs (2) veröffentlichte die Resultate von Untersuchungen über einen bituminösen Schiefer, der bei Oberlangenau in der Nähe von Starkenbach im nordöstlichen Böhmen ein mächtiges Lager im rothen Sandsteine zusammensetzt, und über die darin sich vorfindenden Koprolithen (3). Der Schiefer ist schwarzbraun oder dunkel-

(1) Aus d. Verhandl. u. Mittheil. d. siebenbürg. Ver. f. Naturw. VI, 85 in Kenngott's Uebersicht der miner. Forsch. im Jahre 1855, 114. — (2) Wien. Acad. Ber. XVIII, 124; im Ausz. Jahrb. Miner. 1856, 432; das auf Koprolithen Bezügliche auch Chem. Centr. 1856, 553. — (3) Diese Koprolithen (Ichthyokoprolithen) finden sich als innerste Kerne nufs- bis apfelgrofser abgeplatteter Concretionen. Sie bestehen aus einer schwarzen, pechähnlich glänzenden, einen gewissen Grad von Weichheit

holzbraun, ziemlich dünn- und ebenschieferig, bleicht und blättert bei längerer Einwirkung der atmosphärischen Luft; Bituminöser Schiefer.

besitzenden Substanz, die sich an der Lichtflamme leicht entzündet, schmilzt, sich aufbläht und mit rufsender Flamme und unangenehmem Geruch zu einer bräunlichen schaumigen Masse verbrennt. Eine Probe ergab 74 pC. organische und 26 pC. unorganische Substanz; erstere enthält nach Staněk's Versuchen 83,4 pC. Kohlenstoff, 9,5 Wasserstoff, 2,2 Stickstoff; letztere nach Payr's Analyse :

PO_5	CO_2	CaO	MgO	NaCl
24,43	13,29	49,70	5,03	7,55.

Die Koprolithen in jenen Concretionen sind zunächst mit einer dünnen Rinde von Kalkspathkrystallen umgeben, dann mit einer graubraunen oder gelblichbraunen compacten dichten Masse, welche bei der Verbrennung nur 3,9 pC. Verlust ergab und deren unverbrennlicher Antheil 93,3 pC. in Salzsäure Lösliches (*A*) und 6,7 in Salzsäure Unlösliches (*B*) enthielt. Payr fand die Zusammensetzung :

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Mn_3O_4	Cl	Na	CO_2
A	—	—	5,56	35,91	15,07	0,90	0,17	0,12	42,27
B	69,22	25,80	4,96	—	—	—	—	—	—

Reufs vergleicht die Zusammensetzung der hier untersuchten Koprolithen mit den Resultaten der Analysen anderer Koprolithen, die grofsen Verschiedenheiten in der Zusammensetzung hervorhebend.

Wir stellen hier noch anhangsweise zusammen :

E. Wolff's (aus dem Württemb. Wochenbl. f. Land- u. Forstwissenschaft, 1856, Nr. 37 in Dingl. pol. J. CXLII, 320) Analyse von Koprolithen, aus einem 1 bis mehrere Zoll mächtigen und ziemlich ausgedehnten Lager bei Rothenburg an der Tauber :

HO	$3CaO, PO_5$	MgO, CO_2	KO, SO_3	SiO_3*)	Al_2O_3 u. Fe_2O_3	Sand	Summe
1,2	55,8	4,5	5,8	9,7	8,0	13,7	98,7

*) lösliche Kieselsäure.

Hassenkamp's (Jahrb. Miner. 1856, 422) Analyse einer ellipsoïdischen Concretion aus einem bituminösen Braunkohlen-Letten bei Roth im Rhöngebirge; die Concretion war aufsen pechschwarz, zeigte im Innern honiggelbe bis pechschwarze haarförmige Gestalten, spec. Gew. 2,313, Härte 2,5, Fettglanz, kleinmuscheligen Bruch.

X*)	CaO	MgO	$3CaO, PO_5$	$3MgO, PO_5$	Fe_2O_3, PO_5	Al_2O_3	HO	CO_2†)
3,33	4,20	1,84	45,58	2,04	27,71	0,62	7,50	7,68

*) humusartige organische Säure. — †) inclus. Verlust.

Meugy's (Compt. rend. XLIII, 755) Mittheilung über Concretionen, die sich, von der Dicke eines Sandkorns bis zu der einer Faust wechselnd, in der Kreide bei Rethol in Frankreich fanden, der Form nach den Koprolithen nahe stehen sollen; Analyse :

PO_5	CaO	Fe_2O_3 u. Al_2O_3	SiO_3	CO_2	HO	Summe
21,29	50,50	3,20	4,80	17,50	1,00	98,29

Bituminöser Schiefer.

er zeigt unter der Lupe zahlreiche feine Glimmerschüppchen und einzelne kleine Quarzkörner, stellenweise Schwefelkies, auf den Ablösungsflächen auch Vivianitkrystalle. Das Gestein riecht bei dem Reiben unangenehm; es brennt auf dem Platinblech erhitzt mit heller rufsender Flamme unter Entwickelung eines widerlichen thranigen Geruchs. Der Gehalt an organischer Substanz ist in dem Schiefer nicht gleichmäfsig, aber stets bedeutend; nach der Bestimmung des beim Verbrennen bleibenden Rückstands betrug die organische Substanz 31 bis 37 pC. Der als Verbrennungsrückstand bleibende unorganische Theil des Schiefers ergab bei Lor. Mayer's Untersuchung:

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	KO	PO_5	SiO_3 *)	Al_2O_3	Summe
18,25	10,75	8,41	2,68	5,29	4,73	39,66	9,48	99,25
In Salzsäure löslich : 50,11 pC.						unlöslich : 49,14		

*) und Quarz.

Die in dem Schiefer enthaltene organische Substanz enthält nach Staněk etwa 73 pC. Kohlenstoff, 8,6 Wasserstoff, 15 Stickstoff.

Sericitschiefer-ähnliches Gestein.

Chandler (1) untersuchte ein dem Sericitschiefer des Taunus (2) ähnliches Schiefergestein, welches nach Zeuschner in einer 1 bis 2 Fufs dicken Schichte im Zipser Comitat in Ungarn und namentlich bei Göllnitz vorkommt. Es ist grünlichweifs, von 2,659 spec. Gew. Das bei 100° getrocknete Gestein ergab, im Mittel der Analysen mit kohlens. Natron und mit Flufssäure:

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	KO	NaO	HO	Summe
75,28	13,43	1,88	1,79	4,54	0,87	2,49	99,78

Kalksteine u. Dolomite.

C. v. Hauer (3) untersuchte *A* dolomitischen Kalkstein von Grofs-Turrach-See in Oesterreich, *B* Leithakalk mit eingeschlossenen grauen Kalkstein-Geschieben von Lauretta, und zwar *1*) äufsere Umkleidungsmasse der Ge-

(1) Miscellaneous chemical researches (Dissertation; Göttingen 1856), 23. — (2) Jahresber. f. 1850, 820 f.; f. 1852, 972 ff. — (3) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt 1856, Nr. 1, 152 ff.

schiebe, von gelber Farbe und körniger Structur, 2) ganzes Geschiebe, von grauer Farbe, enthält etwas organische Substanz, 3) feste Rinde eines im Inneren zu Pulver zersetzten Geschiebes, 4) Pulver aus dem Inneren eines Geschiebes :

Kalksteine u. Dolomite.

		CaO, CO_2	MgO, CO_2	Fe_2O_3	Unlösl.	Summe
A		51,50	38,87	3,10	6,15	99,62
B	1)	98,00	0,50	Spur	1,29	99,79
	2)	98,38	0,80	—	0,42	99,55
	3)	87,26	12,00	—	Spur	99,26
	4)	62,52	36,75	—	Spur	99,27

Derselbe untersuchte auch eine Anzahl Kalksteine aus dem Banat.

Lappe (1) fand in dem braunen feinkörnigen Dolomit von Ichtershausen bei Arnstadt (vgl. S. 880) :

CaO, CO_2	MgO, CO_2	FeO, CO_2	MnO, CO_2	CuO	X	Y	Summe
54,08	32,57	7,10	1,08	Spur	0,37	4,44	99,64

X : bituminöse u. kohlige Theile. — Y : in Säuren unlösliche feuerbeständige Theile.

Damour (2) untersuchte dolomitischen Sand (*A;* spec. Gewicht 2,811), welcher bei Pont-Sainte-Maxence in der Gegend von Compiègne Nummuliten-Kalk in einer Dicke bis zu 3 Meter überlagert und selbst von grobem Kalkstein überdeckt ist; in ihm finden sich Kalkknollen (*B*) und zwischen ihm und dem oberen groben Kalkstein stellenweise eine dünne Schichte eines porösen Kalksteins (*C*).

	CaO, CO_2	MgO, CO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	X *)	Quarz	Summe
A	55,35	37,24	0,65	0,35	0,60	6,10	100,29
B	82,14	8,59	0,50	—	1,12 †)	7,65	100,00
C	86,65	—	0,70	1,90 **)	0,60	10,15	100,00

*) bituminöse Substanzen. — †) inclus. Feuchtigkeit. — **) mit Kieselsäure.

Nach A. A. Hayes (3) besteht der sehr wechselnd gefärbte s. g. Serpentinfels von Roxbury und anderen Localitäten in Vermont grofsentheils aus kohlens. Magnesia; die rein weifsen Adern in dem Gestein von Roxbury ergaben

(1) In G. Rose's S. 878 angef. Abhandl. — (2) Bull. géol. [2] XIII, 67. — (3) Sill. Am. J. [2] XXI, 382; J. pr. Chem. LXIX, 478.

Kalksteine u. Dolomite.

48,8 pC. Kohlensäure, 45,6 Magnesia, 3,6 Talk und Spuren von Kieselsäure, 2,0 Eisenoxydulsilicat. Durchschnittlich ergab das aus dunkelgrünen, hellgrünen und weifsen Gemengtheilen zusammengesetzte Gestein von derselben Localität 0,4 pC. Feuchtigkeit, 38,0 kohlens. Magnesia und 61,6 beigemengte andere Mineralien (in diesen 6,44 gebundenes Wasser, 36,92 Kieselsäure, 10,52 Magnesia, 4,80 Manganoxydul und Eisenoxydoxydul, 2,06 Thonerde, 0,63 Chromeisen). S. g. Serpentin von Proctorsville ergab 0,40 pC. Feuchtigkeit, 33,05 kohlens. Magnesia und 66,55 andere Mineralien; 100 Th. der letzteren ergaben 6,21 gebundenes Wasser, 36,10 Kieselsäure, 18,70 Magnesia, 3,40 Manganoxydul und Eisenoxydoxydul, 1,13 Thonerde und 0,92 Chromeisen. Ein anderes solches Gestein von Proctorsville ergab 5,6 pC. Wasser, 26,4 kohlens. Magnesia und 68,0 andere Mineralien.

C. T. Jackson (1) hingegen erklärt diese Gesteine für wahren Serpentin, wasserhaltige kiesels. Magnesia, mit Adern von Dolomit u. a. Carbonaten. Er fand *A* in sorgfältig von dem Serpentingestein befreiten weifsen Adern, *B* in anderen, *C* in einem durch Spaltung aus einer Dolomitader erhaltenen Krystall (R : R = 106°15′), alle aus dem Gestein von Roxbury :

A 80,0 MgO, CO_2; 15,0 CaO, CO_2; 3,5 FeO, CO_2; 1,5 SiO_3 u. Verl.;
B 38,8 MgO; 37,12 CO_2; 9,00 FeO; 15,00 unzers. Serpentin;
C 18,47 MgO; 30,52 CaO; 4,25 FeO; 46,50 CO_2; 0,05 SiO_3.

Mit der Zusammensetzung des Serpentins aus europäischem s. g. *Verd antique* (*A;* hier und bei *B* wurde der Serpentin durch Zerkleinern des Gesteins und Waschen mit sehr verdünnter Salzsäure von anhängendem kohlens. Kalk befreit) stimmt aber nach Jackson die des Serpentins von Roxbury *(B)* nahe überein; *C* ist die Analyse eines hellgrünen und ziemlich weichen Serpentins von Lynnfield in Massachusets :

(1) Sill. Am. J. [2] XXIII, 123.

	SiO_2	MgO	FeO	CaO, CO_2	HO
A	42,4	31,2	13,9	—	12,5
B	42,6	35,5	8,3 *)	0,6	18,0
C	37,5	41,0	2,5	4,0	15,0

*) mit Chromoxyd.

Schlamm von Flüssen und Seen.

Bobierre (1) fand in dem (getrockneten) Schlamm, welchen die Loire bei ihrer Ueberfluthung im Juni 1856 bei Nantes auf den Wiesen zurück liefs, 10,5 pC. organischer Substanz (darin 0,0043 Stickstoff), 86,0 stark eisenhaltigen sandigen Rückstand, 2,0 in Salpetersäure lösliche Thonerde, 1,5 Kalk-, Magnesia- und Natronsalze, Spuren von Kali und Phosphorsäure.

Zepharovich (2) theilt die Resultate einer Analyse mit, welche F. Heller mit dem Schlamm des Plattensee's in Ungarn anstellte. Dieser ergab (lufttrocken ?) :

NaO, SO_3	CaO, SO_3	CaO, CO_2	MgO, CO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3 u. Mn_2O_3	SiO_3 u. Sand	X *)	HO
0,33	2,01	26,75	16,50	0,14	8,13	36,08	12,37	2,68

*) = Bitumen und organische Substanz.

Zepharovich betrachtet diesen Schlamm als einen sehr feinen, mit Sand und organischen Substanzen gemengten Detritus von Basalttuff.

J. Moser (3) untersuchte im Sommer 1855 gesammelten Nilschlamm. Derselbe ergab lufttrocken 5,92 pC. Wasser, 5,07 Glühverlust, 1,08 Schwefelsäure, 0,85 Kieselsäure, 7,23 Eisenoxyd, 4,52 Thonerde, 3,84 Kalk, 9,83 Magnesia, 0,07 Alkalien (als Chloride), 61,47 Sand, 9,12 (aus der Differenz) Thon, Spuren von Phosphorsäure, Mangan und Chlor, sowie Kohlensäure. Der Sand (das bei dem Digeriren mit Salzsäure und nachherigem abwechselndem Auskochen mit Schwefelsäurehydrat und concentrirter Lösung von kohlens. Natron ungelöst Bleibende) ergab 76,73 pC. Kieselsäure, 16,99 Thonerde mit geringen Mengen von

(1) Compt. rend. XLIII, 403. — (2) Wien. Acad. Ber. XIX, 362; Jahrb. Miner. 1857, 183. — (3) Wien. Acad. Ber. XX, 9; Chem. Centr. 1856, 780; Jahrb. Miner. 1857, 168.

Eisen- und Manganoxyd, 4,82 Kalk, 0,25 Magnesia und 7,21 (aus der Differenz?) Alkalien, nebst Spuren von Schwefelsäure und Chlor. Der bei 120° getrocknete Schlamm enthielt 0,058 pC. Stickstoff.

Meteorsteine. In Europa gefallene.

Leydolt (1) hat ausführlichere Mittheilung über den bei Borkut im Marmaroser Comitate in Ungarn am 13. October 1852 (2) gefallenen Meteorstein gemacht. Der unter deutlichem Zischen gefallene Stein war in die Erde eingeschlagen und in Stücke zerbrochen, deren gröfstes 7½ Wiener Pfund wog (der ganze Stein mochte 12 Pfund schwer gewesen sein). Der Stein war mit einer sehr dünnen schwärzlichen Kruste überzogen; die innere Masse war aschgrau und bestand aus kleinen meist rundlichen Körnern, durch ein sehr feinkörniges graues Bindemittel, vermengt mit kleinen metallischen Theilen, vereinigt. Spec. Gew. 5,242. Aus dem gepulverten Stein liefsen sich 18,26 pC. mit dem Magnet ausziehen *(A)*; 100 Th. des nicht magnetischen Theils zerfielen bei Behandlung mit Salzsäure in 51,54 Zersetzbares (B_1) und 48,46 Unzersetzbares (B_2). 100 Th. jedes dieser Bestandtheile ergaben nach Nurisany's Analyse :

	Fe	Ni*)	Cu u. Sn	S	P	Summe
A	85,14	10,06	0,40	4,19	0,18	99,97,

*) mit etwas Kobalt.

oder 11,53 Zweifach-Schwefeleisen und im Uebrigen im Wesentlichen Nickeleisen.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe	O*)	Ni†)	CaO	MgO	KO	NaO	S
B_1	30,77	2,62	27,29	4,05	1,51	1,02	30,93	0,43	1,08	0,30
B_2	56,37	4,13	11,89**)	—	—	3,84	17,39	1,12	3,66	***)

*) aus dem Verlust. — †) mit Mangan. — **) Eisenoxydul. — ***) 1,60 Chromeisen.

B_1 betrachtet Leydolt als 0,82 pC. Einfach-Schwefeleisen, 13,09 Nickeleisen und im Uebrigen im Wesentlichen Olivin enthaltend; B_2 als, abgesehen vom Chromeisen, aus etwa 35 pC. Oligoklas und 65 Augit bestehend.

(1) Wien. Acad. Ber. XX, 398; Jahrb. Miner. 1857, 177. — (2) Hiernach ist das im Jahresber. f. 1855, 1024 nach einer vorläufigen Nachricht Angegebene zu berichtigen.

In Europa gefallene Meteorsteine.

A. Göbel (1) untersuchte einen am 11. Mai 1855 im nordwestlichen Theile der Insel Oesel unter donnerähnlichem Getöse (wahrscheinlich zugleich mit mehreren anderen) gefallenen Meteorstein; die davon gesammelten Bruchstücke wogen etwa 6 Kilogrm. Der Stein hatte eine $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Millimeter dicke, reinschwarze, metallische Eisenkörnchen einschliefsende Rinde; die Grundmasse war meistens heller, stellenweise dunkler blaugrau, an den helleren Stellen ziemlich fest und hart, an den dunkleren etwas bröcklich. Die frischen Bruchflächen zeigten unter der Loupe viele silberweifse Körnchen von nickelhaltigem Eisen, glänzende gelbe von Schwefeleisen, ferner schwarze oder blauschwarze, die Göbel für Gemenge von Einfach-Schwefeleisen, Chromeisen und vielleicht Augit hält; aufserdem kugelige Ausscheidungen, die dichter, härter und feinkörniger sind als die Grundmasse. Letztere, von dem durch den Magnet Ausziehbaren befreit, besteht hauptsächlich aus einem durch Säure zersetzbaren Silicat (Olivin) und mindestens zwei unlöslichen Silicaten, für welche Göbel es unentschieden läfst, ob sie Labrador und Hornblende oder Oligoklas und Augit seien. Göbel giebt nach seinen analytischen Versuchen und der Berechnung derselben die Zusammensetzung :

13,07 magnetischer Antheil		12,75 Nickeleisen
		0,25 Schwefeleisen
		0,04 unlösliches Chromeisen
		0,01 lösliches Chromeisen
		0,01 Phosphoreisen und Zinn
86,93 pC. unmagnetischer Antheil	In Salzsäure löslich 46,86	41,13 Olivin
		5,59 Schwefeleisen
		0,11 Chromeisen
		0,03 Phosphoreisen.
	In Salzsäure unlöslich 40,08	38,88 Labrador u. Hornblende oder Oligoklas u. Augit
		0,40 unlösliches Chromeisen
		0,57 lösliches Chromeisen
		0,23 Phosphoreisen.

(1) Im Ausz. aus d. Archiv Liv-, Esth- u. Kurlands I, Lief. 3 in Ann. Ch. Pharm. XCVIII, 387; Pogg. Ann. XCIX, 642; Jahrb. Miner. 1856, 690; J. pr. Chem. LXIX, 307; Chem. Centr. 1856, 603.

In Europa gefallene Meteorsteine.

Oder für die Gemengtheile im Ganzen :

12,75 pC. Nickeleisen, 5,84 Schwefeleisen, 0,44 unlösliches Chromeisen und Zinnerz, 0,69 lösliches Chromeisen, 0,27 Phosphoreisen, 41,18 Olivin, und 6,18 Labrador u. 32,75 Hornblende oder 7,70 Oligoklas u. 31,18 Augit.

Ueber den Meteorsteinfall bei Gnarrenburg in der Gegend von Bremervörde in Hannover, dessen im vorigen Jahresberichte, S. 1022 kurz erwähnt wurde, sind nun ausführlichere Mittheilungen von Hausmann und Wöhler gemacht worden (1). Der Meteorsteinfall hatte unter heftigem Getöse und Kanonen- und Flintenschüssen ähnlichem Knallen statt; es sind fünf Steine aufgefunden worden, deren gröfster fast 6 Pfund wog. Hausmann hat die mineralogische, Wöhler die chemische Untersuchung ausgeführt. Die Steine waren mit einer bräunlichschwarzen, matten, unebenen, dünnen Rinde überzogen. Die innere Grundmasse ist ein feinkörniges grauliches Gemenge verschiedener, nicht genauer zu unterscheidender Mineralien; nur Theilchen von metallischem Eisen erkennt man überall eingemengt, stellenweise gelbliches Schwefeleisen, Graphitblättchen und sparsam grüne Olivin- und schwarze Chromeisen-Körnchen. Die Steine sind denen von Mezö-Madaras in Siebenbürgen (2) sehr ähnlich, auch im spec. Gew. (3,54) und der Zusammensetzung; sie sind aber verschieden von dem zwei Tage vorher auf der Insel Oesel gefallenen Steine (S. 913). Wöhler fand die Zusammensetzung der Steinmasse :

Fe	Ni	SiO_3	MgO	FeO	Al_2O_3	NaO	KO	FeO, Cr_2O_3	C†)
21,61	1,89	45,40	22,40	4,36*)	2,34	1,18	0,37	0,31	0,14

*) Der Gesammtgehalt an Eisen wurde zu 25,0 pC. gefunden; die Analyse ergab 0,97 pC. Verlust, welcher als Sauerstoff mit der zur Bildung von Eisenoxydul nöthigen Menge Eisen in Rechnung genommen wurde. — †) Graphit. Der Stein enthält auch unbestimmbare Mengen Kobalt, Phosphor, Schwefel, Kalk und Manganoxydul.

(1) Nachrichten von d. Univ. u. d. k. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen 1856, Nr. 8, 145; Pogg. Ann. XCVIII, 609; Ann. Ch. Pharm. XCIX, 244; J. pr. Chem. LXIX, 472; Jahrb. Miner. 1857, 332; Instit. 1856, 289. — (2) Jahresber. f. 1853, 934; f. 1855, 1022.

Giacchetti (1) berichtet, dafs am 17. September 1856 bei Civitavecchia ein grofser Meteorit, welcher einen selbst bei Tageslicht (10½ Uhr Morgens) während mehrerer Secunden sichtbaren Lichtstreif hinter sich zog, in's Meer fiel.

In Afrika gefallene Meteorsteine.

C. U. Shepard (2) beschrieb eine Meteoreisenmasse aus dem Oranje-Rivier District im südlichen Afrika. Sie wiegt 328 Pfund, zeigt an der Oberfläche keine Oxydation, sondern nur eine papierdicke schwarze Rinde. Das Gefüge der Masse ist homogen und durchaus krystallinisch; octaëdrische und tetraëdrische Fragmente lassen sich leicht abspalten; polirte Flächen zeigen eine sehr weifse Farbe und geben angeätzt sehr regelmäfsige Figuren. Das spec. Gew. eines Stückchens wurde = 7,3 gefunden; Shepard glaubt, dafs das durchschnittliche spec. Gew. der Masse gröfser sei. Die Analyse ergab 90,48 pC. Eisen mit Spuren von Chrom, 8,94 Nickel mit Spuren von Kobalt, 0,56 Chladnit, 0,02 Schreibersit und Spuren von Chromeisen.

In Amerika gefallene Meteorsteine.

Shepard hat auch, nach Angaben Anderer, einige Mittheilungen gemacht über eine zu Ceralvo in Mexico befindliche und hier, wie üblich, als Ambofs benutzte Eisenmasse, die vielleicht meteorischen Ursprungs ist.

H. J. Burkart (3) hat sehr eingehende Mittheilungen über die Fundorte der bis jetzt bekannten mexicanischen Meteoreisenmassen gemacht, und einleitende allgemeine Bemerkungen über den Ursprung und die Zusammensetzung der Aërolithe vorausgeschickt. Bezüglich der mexicanischen Meteoreisen hat er das über ihre Zusammensetzung bekannt Gewordene zusammengestellt. Er theilt drei Analysen des Meteoreisens aus dem Toluca-Thale mit, welche Böcking ausgeführt hat (4). Krantz hatte dem Letz-

(1) Cimento IV, 312; Pogg. Ann. XCIX, 644. — (2) Sill. Am. J. [2] XXI, 213. — (3) Jahrb. Miner. 1856, 257. — (4) Eine Analyse dieses Eisens von Uricoechea vgl. im Jahresber. f. 1854, 917.

In Amerika gefallene Meteorsteine.

teren zu diesem Zwecke mitgetheilt *A* Meteoreisen von Xiquipilco, *B* von Istlahuaca, *C* von Tejupilco; Böcking fand :

	Fe	Ni	Co	X *)	S	Cu	Cr	Mn	Unlösl.	Summe
A	86,07	9,02	0,77	1,01	0,39	Spur	Spur	Spur	0,97	98,23
B	89,07	7,29	0,98	0,97	0,86	Spur	—	Spur	0,04	99,21
C	87,09	9,80	0,77	0,73	0,79	0,01	—	—	0,02	99,21

*) Phosphornickeleisen.

Der unlösliche Rückstand bestand bei *A* aus weifsen und hellgelben, in's Röthliche übergehenden Mineralsubstanzen, ganz ohne Graphitblättchen; bei *B* aus einem gelblichen Minerale, wahrscheinlich Olivin, und aus Graphitblättchen; bei *C* gröfstentheils aus kleinen gelben Krystallfragmenten und sehr wenigen Graphitblättchen.

Burkart hält es für wahrscheinlich, dafs das vermeintliche Eisen von Tejupilco nicht von letzterer Localität stamme, sondern auch Eisen von Xiquipilco sei (er vermuthet eine Verwechselung dieser Ortsnamen), und dafs auch die als Eisen von Istlahuaca und Hocotitlan bezeichneten meteoritischen Massen von Xiquipilco stammen. — Derselben Ansicht ist G. A. Stein, dessen Angaben über das Meteoreisen aus dem Toluca-Thale Wöhler (1) veröffentlicht hat; Stein betrachtet es als sicher, dafs die von Istlahuaca, Tepetitlan, Mayorazgo, Gavia und Toluca (Ortschaften im Toluca-Thale) aus bekannt gewordenen Eisenmassen alle von Xiquipilco (Jiquipilco) stammen, bei welchem letzteren Ort eine gröfsere Zahl von Meteoreisenstücken seit längerer Zeit gefunden wurde. Wöhler veranlafste Pugh (2), die Analyse von Fragmenten zweier von Stein mitgebrachter Stücke solchen Meteoreisens auszuführen. Von einer 220 Pfund schweren Masse, die mit einer ziemlich dicken, viele metallglänzende gelbliche Blättchen von

(1) Wien. Acad. Ber. XX, 217. — (2) Miscellaneous chemical analyses (Dissertation; Göttingen 1856), 1; Wien. Acad. Ber. XX, 221; Ann. Ch. Pharm. XCVIII, 383; J. pr. Chem. LXIX, 309; Chem. Centr. 1856, 601.

Schreibersit (Phosphornickeleisen) enthaltenden und Eisenchlorid-Tröpfchen ausschwitzenden Rinde bedeckt ist, grofsblätterig-krystallinischen Bruch hat, polirt und angeätzt ausgezeichnet schöne Widmanstätten'sche Figuren giebt, nicht passiv ist, mit verdünnter Salzsäure schwefelwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas entwickelt, ergab das Eisen in zwei Analysen :

Fe	Ni	Co	P	Cu u. Sn	S	X *)	Summe
90,48	7,62	0,72	0,15	0,03	0,03	0,90 †)	99,88
90,08	7,10					1,24	

*) Schreibersit, Graphit und unlösliche Mineralien. — †) Darin 0,56 Schreibersit und 0,34 Graphit u. unlösl. Mineralien.

Die Rinde ergab :

Fe_2O_3	HO	SiO_3	Al_2O_3	MgO	Fe	Ni	Co	X *)	P	Summe
51,49	13,27	7,47	0,79	0,21	20,51	4,13	0,40	0,66	0,18	99,11

*) Schreibersit. — Noch sind in der Rinde enthalten Spuren von Graphit, Kalk, Chlor, Ammoniak.

Eine 19½ Pfund schwere Masse zeigte eine viel weniger oxydirte Oberfläche, letztere gleichfalls Blättchen von Schreibersit und Tröpfchen von Eisenchlorid; selbst mitten in der Masse zeigen sich stellenweise kleine Partieen von grünlichem körnigem Olivin. Dieses Eisen ist sehr hart, von grofsblätterig-krystallinischem Bruch, giebt beim Aetzen sehr vollkommene Figuren, ist nicht passiv, entwickelt bei der Lösung in Salzsäure kein Schwefelwasserstoffgas und hinterliefs dabei 0,568 bis 1,58 schwarzen unlöslichen Rückstand, bestehend aus Phosphornickeleisen, Graphit und durchscheinenden Körnchen von einem farblosen, einem rubinrothen und einem grünlichen Mineral. Drei Analysen von diesem Eisen ergaben :

Fe	Ni	Co	Mn	P	X *)	XX **)	Summe
87,89	9,06	1,07	0,20	0,62	0,34	0,22	99,40
88,28	8,90	1,04		0,78			
87,88	8,86	0,89		0,86		1,24	

*) Schreibersit. — **) Graphit und Mineralien. — Das Eisen enthält auch Spuren von Kupfer und Zinn.

In Amerika gefallene Meteorsteine.

Das Meteoreisen von Xiquipilco wurde auch von W. J. Taylor (1) analysirt. In dem von diesem untersuchten Stück fand sich eine kleine Kugel von Magnetkies eingewachsen, wie wenn sie in das erweichte Eisen eingedrückt wäre; dieselbe war theilweise zersetzt und hinterliefs in Salzsäure gelöst dünne Blättchen von Schreibersit und eine geringe Menge Chromeisen (2). Das Eisen war nicht passiv. Zwei Analysen desselben, die erste durch Lösen in Salzsäure, die zweite durch Lösen in Salpetersäure, ergaben :

	Fe	Ni	Co	Si	P	X	Summe
1)	90,72	8,49	0,44	0,25	0,18	0,38 *)	100,46
2)	90,37	7,79				1,91 †)	100,07

*) Schreibersit, Chromeisen u. a. — †) Unlösliches.

F. Field (3) untersuchte einen Meteoriten, welcher in der Wüste Atacama, 100 Leguas von der Küste Bolivias nördlich vom Hafen Cobiza gefallen. Die Masse war hart und dicht, von 7,89 spec. Gew., zeigte in oberflächlichen Höhlungen kleine bräunlichweifse Krystalle (diese enthielten Kieselsäure, Kalk, Eisenoxyd und Phosphorsäure), und ergab die Zusammensetzung (Schwefel liefs sich darin nicht nachweisen) :

87,80 Fe; 11,88 Ni; 0,30 P; Spur Co (Summe 99,98).

(1) Sill. Am. J. [2] XXII, 374; J. pr. Chem. LXX, 189; Chem. Centr. 1857, 95. — (2) Der unzersetzte Theil dieser als Magnetkies, mit der Formel FeS, betrachteten Substanz ergab das spec. Gew. 4,822 und die Zusammensetzung :

33,76 S; 57,95 Fe; 6,70 Ni; 0,56 Co; 0,05 Si; 0,25 P (Summe 99,27).

— (3) Chem. Soc. Qu. J. IX, 143; J. pr. Chem. LXIX, 250.

Berichtigungen.

Seite 218, Zeile 8 von oben liefs Lacassagne *statt* Lassaigne.

„ 708 „ 3 von unten liefs in 2100 Th. der Leber eines *statt* in 2100 Th. eines.

Seite 715, Zeile 2 von unten liefs Jahresber. f. 1854 *statt* Jahresber. f. 1858.

Autorenregister.

Sachregister.

Anal.	bedeutet	Analyse.	Schmelzp.	bedeutet	Schmelzpunkt.
Ausd.	„	Ausdehnung durch die Wärme.	Siedep.	„	Siedepunkt.
Best.	„	Bestimmung.	sp. G.	„	specifisches Gewicht.
Bild.	„	Bildung.	sp. W.	„	specifische Wärme.
Const.	„	Constitution.	Unters.	„	Untersuchung.
Darst.	„	Darstellung.	Untersch.	„	Unterscheidung.
Einw.	„	Einwirkung.	Verb.	„	Verbindung.
Erk.	„	Erkennung.	Verh.	„	Verhalten.
Krystallf.	„	Krystallform.	Vork.	„	Vorkommen.
lat. Dampfw.	„	latente Dampfwärme.	Zers.	„	Zersetzung.
lat. Schmelzw.	„	latente Schmelzwärme.	Zus.	„	Zusammensetzung.
Lösl.	„	Löslichkeit.			

Nicht alle im Jahresbericht beschriebenen Salze, Aether u. a. sind in diesem Register aufgezählt. Die aufgezählten Salze stehen unter dem Namen der Säure oder des Salzbilders.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.